

Über eine anlagerungsfähige Form des
Siliciums

Ulrich Graf zu Stolberg-Wernigerode

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555614_0005

Über eine anlagerungsfähige Form des Siliciums

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Ulrich Graf zu Stolberg-Wernigerode

aus

München

1961



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 7. 61

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1958 bis März 1961 im Anorganisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität zu München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg,

möchte ich vor allem für sein grosses Interesse an der Arbeit, aber auch für die Bereitstellung der erforderlichen experimentellen Mittel sowie für die gewährte finanzielle Hilfe aufrichtig danken.

Herrn Konservator Dr.-Ing. Oskar Stecher

danke ich sehr herzlich für zahlreiche Diskussionen und viele wertvolle Anregungen zur Bewältigung der gestellten Aufgabe.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
I. <u>Zur Dehalogenierung von Halogenverbindungen mittels Alkali-</u> <u>metallen</u>	5
1. Allgemeines	5
2. Über Alkalimetall-Komplexlösungen	6
3. Reaktionsweise der Alkalimetall-Komplexlösungen	8
II. <u>Versuche zur Darstellung von Silicium bei und unterhalb Raum-</u> <u>temperatur</u>	10
1. <u>Versuche zur Lösung von Natrium-Kalium-Legierung in Mono-</u> <u>glym</u>	10
a. Einleitung	10
b. Vorversuch	10
c. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium-Kalium-Lösung in Monoglym	11
2. <u>Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium/Naphthalin/</u> <u>Monoglym</u>	11
a. Einleitung	11
b. Vorversuch	11
c. Quantitative Verfolgung der Dehalogenierung von SiCl_4 ..	12
d. Dehalogenierung von SiCl_4 unter Anwendung katalytischer Mengen Naphthalin	13
e. Durchführung der Dehalogenierung von SiCl_4 im Hoch- vakuum (Sauerstoffausschluss)	13
f. Dehalogenierung von SiCl_4 bei -78°C	14
3. <u>Dehalogenierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ als Modellsubstanz</u>	14
a. Dehalogenierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit Natrium/Naphthalin/ Tetrahydrofuran	14
α . Einleitung	14
β . Isolierung von Bis(trimethylsilyl)-dihydronaphthalin ...	15
b. Dehalogenierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit Natrium/Tetraphenyl- äthylen/Tetrahydrofuran	16
α . Einleitung	16
β . Darstellung von Hexamethyldisilan	17
4. <u>Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium/Tetraphenyläthylen/</u> <u>Tetrahydrofuran; Darstellung einer neuen Form des Siliciums</u> .	17

a. Erste Durchführung der Umsetzung	17
b. Dehalogenierung bei völligem Ausschluss von Naphthalin ...	18
c. Zur Frage der Beständigkeit von Tetrahydrofuran gegen- über SiCl_4	18
d. Zum NaOR-Gehalt der Natrium/Tetraphenyläthylen/ Tetrahydrofuran-Lösung	19
e. Durchführung der Dehalogenierung von SiCl_4 bei -78°C ...	20
f. Durchführung der Dehalogenierung von SiCl_4 unter Licht- ausschluss	20
g. Zu den Zwischenprodukten der Dehalogenierung von SiCl_4 ..	21
5. <u>Variation des Alkalimetalls</u>	21
a. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Lithium/Tetraphenyläthylen/ Tetrahydrofuran	21
b. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Kalium/Tetraphenyläthylen/ Tetrahydrofuran	22
III. <u>Eigenschaften und Reaktionen der neuen Form des Siliciums</u>	22
1. <u>Isolierung des Siliciums, IR-Spektrum</u>	22
2. <u>Chemisches Verhalten des Siliciums</u>	23
a. Verhalten des Siliciums gegen Luftsauerstoff	23
b. Reaktion des Siliciums mit Sauerstoff unter schonenden Bedingungen	23
c. Reaktion des Siliciums mit Brom	24
d. Reaktion des Siliciums mit Wasser, Methanol und Äthanol ..	24
e. Reaktion des Siliciums mit wässriger und äthanolischer Säure	24
α . Anlagerung von Wasser an das Silicium zu $(\text{HSiOH})_x$...	26
β . Anlagerung von Äthanol an das Silicium zu $(\text{HSiOC}_2\text{H}_5)_x$.	30
f. Verhalten des Siliciums gegen Chlorwasserstoff	30
g. Verhalten des Siliciums gegen Methyljodid	31
h. Thermische Behandlung des Siliciums	31
3. <u>Versuch einer Deutung der Reaktionen des Siliciums</u>	32
IV. <u>Versuche zur Reduktion anderer Siliciumverbindungen</u>	34
1. Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf Si_2Cl_6	34
2. Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf SiBr_4	34
3. Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf $(\text{SiBr}_2)_x$	35

4. Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, SiH_4 und $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	38
---	----

<u>C. Beschreibung der Versuche</u>	39
---	----

I. <u>Allgemeines</u>	39
---------------------------------	----

1. <u>Apparatur</u>	39
-------------------------------	----

2. <u>Ausgangssubstanzen</u>	39
--	----

a. Lösungsmittel	39
----------------------------	----

b. Kohlenwasserstoffe	40
---------------------------------	----

c. Siliciumverbindungen	41
-----------------------------------	----

d. Reinigung des Stickstoffs	42
--	----

3. <u>Handhabung der Natrium-Komplexlösungen</u>	42
--	----

a. Darstellung der Lösungen	42
---------------------------------------	----

b. Durchführung der Titrationen	44
---	----

c. Bestimmung des Gehaltes an Alkalimetall	44
--	----

4. <u>Wasserstoffbestimmung (H_A-Wert)</u>	45
---	----

II. <u>Versuche zur Darstellung von Silicium bei und unterhalb Raum- temperatur</u>	46
---	----

1. <u>Versuche zur Lösung von Natrium-Kalium-Legierung in Monoglym</u>	46
--	----

Versuch 1: Vorversuch	46
---------------------------------	----

Versuch 2: Dehalogenierung von SiCl_4 mit einer Lösung von Natrium-Kalium-Legierung in Monoglym	46
---	----

2. <u>Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium/Naphthalin/Mono- glym</u>	47
--	----

Versuch 3: Vorversuch	47
---------------------------------	----

Versuch 4: Quantitative Verfolgung der Dehalogenierung von SiCl_4	47
---	----

Versuch 5: Dehalogenierung von SiCl_4 unter Anwendung kataly- tischer Mengen Naphthalin	49
---	----

Versuch 6: Dehalogenierung von SiCl_4 im Hochvakuum	49
--	----

Versuch 7: Dehalogenierung von SiCl_4 bei -78°C	50
--	----

3. <u>Dehalogenierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ als Modellsubstanz</u>	51
--	----

Versuch 8: Dehalogenierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit Natrium/ Naphthalin/Tetrahydrofuran (Isolierung von Bis(trimethylsilyl)-dihydronaphthalin)	51
--	----

Versuch 9: Dehalogenierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit Natrium/ Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran (Isolierung von Hexamethyldisilan)	52
4. <u>Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium/Tetraphenyläthylen/ Tetrahydrofuran; Darstellung einer neuen Form des Siliciums</u> ..	53
Versuch 10: Erste Durchführung der Umsetzung	53
Versuch 11: Dehalogenierung von SiCl_4 unter völligem Aus- schluss von Naphthalin	54
Versuch 12: Zur Frage der Beständigkeit von Tetrahydrofuran gegenüber SiCl_4	56
Versuch 13: Zum NaOR-Gehalt der Natrium/Tetraphenyläthylen/ Tetrahydrofuran-Lösung	56
Versuch 14: Durchführung der Dehalogenierung von SiCl_4 bei -78°C	57
Versuch 15: Durchführung der Dehalogenierung von SiCl_4 unter Lichtausschluss	58
Versuch 16: Zu den Zwischenprodukten der Dehalogenierung von SiCl_4	58
5. <u>Variation des Alkalimetalls</u>	59
Versuch 17: Dehalogenierung von SiCl_4 mit Lithium/Tetra- phenyläthylen/Tetrahydrofuran	59
Versuch 18: Dehalogenierung von SiCl_4 mit Kalium/Tetra- phenyläthylen/Tetrahydrofuran	60
III. <u>Eigenschaften und Reaktionen der neuen Form des Siliciums</u>	60
Versuch 19: Isolierung des Siliciums (IR-Spektrum; Verhalten gegen Luftsauerstoff)	60
Versuch 20: Reaktion des Siliciums mit Sauerstoff unter scho- nenden Bedingungen	61
Versuch 21: Reaktion des Siliciums mit Brom	62
Versuch 22: Reaktion des Siliciums mit Wasser, mit Methanol und mit Äthanol	64
Versuch 23: Reaktion des Siliciums mit konz. Salzsäure	64
Versuch 24: Reaktion des Siliciums mit 2n Salzsäure	65
Versuch 25: Reaktion des Siliciums mit 2n Salzsäure bei 0°C im Dunkeln	65
Versuch 26: Reaktion des Siliciums mit 0.5n Salzsäure bei 0°C im Dunkeln	66

Versuch 27: Reaktion des Siliciums mit 3n HCl/C ₂ H ₅ OH bei 0°C im Dunkeln	66
Versuch 28: Reaktion des Siliciums mit 2n Schwefelsäure	67
Versuch 29: Isolierung des Reaktionsproduktes der Anlagerung von Wasser an das Silicium	67
Versuch 29a: Bromierung der Anlagerungsverbindung	68
Versuch 29b: Chlorierung der Anlagerungsverbindung	70
Versuch 30: Isolierung des Reaktionsproduktes der Anlagerung von Äthanol an das Silicium	72
Versuch 30a: Chlorierung der Anlagerungsverbindung	72
Versuch 31: Verhalten des Siliciums gegen Chlorwasserstoff ...	74
Versuch 32: Verhalten des Siliciums gegen Methyljodid	75
Versuch 33: Thermische Behandlung des Siliciums	76

IV. Versuche zur Reduktion anderer Siliciumverbindungen

Versuch 34: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf Si ₂ Cl ₆	78
Versuch 35: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf SiBr ₄	78
Versuch 35a: Zur Frage der Spaltung von Tetrahydrofuran durch SiBr ₄	79
Versuch 36: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf (SiBr ₂) _x	79
Versuch 36a: Zur Frage der Spaltung von Tetrahydrofuran durch (SiBr ₂) _x	79
Versuch 36b: H _A -Wert des Polymerisates	80
Versuch 37: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf SiH ₄	80
Versuch 38: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf Si(C ₆ H ₅) ₄	81
Versuch 39: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf Si(OCH ₃) ₄ und Si(OC ₂ H ₅) ₄ ..	81

D. Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

Anhang: Zeichnungen

A. Aufgabenstellung

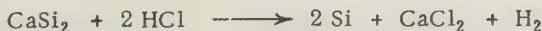
Elementares Silicium wurde erstmals 1823 von J.J. BERZELIUS ¹⁾ erhalten, als er Siliciumtetrafluorid mit Kalium umsetzte. Seitdem sind eine grosse Anzahl von weiteren Darstellungsmethoden für Silicium gefunden worden. Das Element tritt dabei in äusserlich sehr verschiedenen Formen auf; die Unterschiede bestehen jedoch, abgesehen von der Reinheit der jeweiligen Produkte, hauptsächlich im Verteilungsgrad.

Bei den meisten Darstellungsverfahren wird die Schmelztemperatur des Siliciums erreicht oder überschritten, so dass es sich in grauen, metallisch glänzenden Kristallen von Diamantstruktur abscheidet. Bei der Reduktion von Quarzsand durch Magnesium fällt es als braunes Pulver an; unter dem Mikroskop stellt sich letzteres als ein Gemisch winziger Siliciumkristalle mit SiO_2 heraus ²⁾. Auch das sog. amorphe Silicium, das beim Herauslösen des Aluminiums aus einer Silicium-Aluminium-Schmelze erhalten wird, weist auf Grund der röntgenographischen Untersuchung die normale Diamantstruktur auf ^{3, 4)}. Röntgenamorphes Silicium wurde zuerst von R. SCHWARZ und A. KÖSTER durch thermische Zersetzung von $(\text{SiCl})_x$ dargestellt ⁵⁾.

Diese einzelnen Formen des elementaren Siliciums besitzen alle die gleiche Struktur, bestehend aus räumlich nach den Ecken eines Tetraeders miteinander verknüpften Si-Atomen (dreidimensionales oder "3D-Silicium"). Dementsprechend unterscheiden sie sich in ihrem chemischen Verhalten nur graduell, je nach Grösse ihrer freien Oberfläche. Während kristallines Silicium in Flussäure praktisch unlöslich ist, löst sich amorphes Silicium darin zum Teil auf ²⁾. Auch reagieren die amorphen Arten mit den Halogenen bei tieferen Temperaturen merklich schneller als die kompakten Formen ⁶⁾, doch bestehen keine grundsätzlichen Unterschiede.

Wirklich andersartiges Verhalten zeigt dagegen eine Form des Siliciums, die aus Calciumdisilicid CaSi_2 dargestellt werden kann.

Am hiesigen Institut liess J.v. BONIN bei ca. 200°C Chlorwasserstoff auf CaSi_2 einwirken und konnte entsprechend der Gleichung



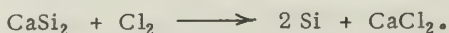
ein elementares Silicium isolieren, welches mit verd. NH_3 -Lösung unter Wasserstoffentwicklung bis zur Stufe der Kieselsäure reagierte und zu einem geringen Teil (etwa 5-10%) auch von neutralem Wasser oder von verd. Salzsäure oxydiert wurde ⁷⁾.

H. KAUTSKY und L. HAASE setzten Calciumdisilicid mit Antimon(III)-chlorid bei 160°C in o-Dichlorbenzol um und erhielten neben Calciumchlorid und Antimon ein reaktionsfähiges elementares Silicium^{8, 9)}:



das nicht nur von Laugen, sondern auch von verd. Salzsäure unter H₂-Entwicklung zu Kieselsäure oxydiert wird.

Kürzlich berichtete E. BONITZ, dass die Freisetzung von Silicium schon bei Zimmertemperatur gelingt, wenn Chlor in eine feine Suspension von CaSi₂ in CCl₄ eingeleitet wird¹⁰⁾:



Das so gewonnene Silicium entzündet sich an der Luft und reagiert auch mit Wasser sehr heftig.

Alle drei Darstellungsverfahren haben allerdings den Nachteil, dass bei der Freisetzung auch das Silicium zum Teil chloriert wird und so Si-Cl-Bindungen enthält.

Auf Grund der CaSi₂-Struktur - miteinander alternierende Netzebenen von Calcium- und Silicium-Atomen - ist anzunehmen, dass bei den letztgenannten Darstellungsmethoden die Silicium-Netzebenen freigelegt werden; verglichen mit der Diamantstruktur des 3D-Siliciums sollte also das freigesetzte Silicium, zumindest primär, eine Blattstruktur (zweidimensionales oder "2D-Silicium") besitzen. Es ist verständlich, dass schon eine geringe Hydroxylionenkonzentration, wie sie in verdünnten Laugen oder sogar in neutralem Wasser vorhanden ist, ausreicht, um dieses Silicium abzubauen. Dass auch verdünnte Salzsäure das Silicium bis zur Kieselsäure oxydiert, wie KAUTSKY und HAASE berichteten, ist zunächst nicht einleuchtend; Si-Si-Bindungen sind auf diese Weise sonst nicht spaltbar. Auch die Tatsache, dass man nach H. KAUTSKY¹¹⁾ durch Einwirkung von wässriger Salzsäure auf CaSi₂ Siloxen darstellen kann, steht in gewissem Widerspruch zu obiger Beobachtung.

Von der Gewinnungsweise her unterscheiden sich diese reaktionsfähigeren Formen des Siliciums in zweierlei Hinsicht von den früher bekannten Sorten: einmal durch die Darstellung aus CaSi₂, wodurch eine bestimmte Struktur (Blattstruktur) des Siliciums vorgegeben ist, zum anderen durch die wesentlich niedrigere Temperatur, bei der es gewonnen werden kann. Denn während alle anderen Formen bei 600°C oder weit darüber erhalten werden, genügen hier Temperaturen unter 200°C. Es war nun die Frage, welcher von beiden Faktoren ausschlaggebend ist.

Schon die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der bei verschiedenen Temperaturen aus CaSi_2 dargestellten Produkte deutet darauf hin, dass die Reaktionstemperatur von Bedeutung ist. KAUTSKY und HAASE konnten weiterhin nachweisen, dass ihr Silicium durch Tempern auf 600°C seine Reaktionsbereitschaft verliert, wohl deshalb, weil die Si-Ebenen sich räumlich vernetzen. Falls man ferner annimmt, dass die Bildung des Siloxens in zwei Stufen vor sich geht, nämlich zunächst Freisetzung des Siliciums aus dem Calciumdisilicid analog den obigen Darstellungsverfahren und daran anschliessend Anlagerung von Wasser an das Silicium:



so ist wahrscheinlich, dass die Reaktionsbedingungen ausschlaggebend sind, da das nach H. KAUTSKY und L. HAASE dargestellte Silicium mit verd. Salzsäure nicht zu Siloxen unter Wasseranlagerung reagiert, sondern zu Kieselsäure oxidiert wird, obwohl die Struktur des Siliciums in beiden Fällen die gleiche sein sollte. E. BONITZ berichtet nichts über die Reaktion seines Siliciums mit Säuren.

Die Tatsache, dass das bei der niedrigsten Temperatur freigesetzte Silicium Anlagerungsvermögen (Siloxenbildung) zeigt, deutet auf ungesättigten Charakter hin, ähnlich dem der Mehrfachbindung in der Chemie des Kohlenstoffs. Da jedoch beim Silicium Doppelbindungen bisher in keinem Fall gefunden wurden und auch gezeigt wurde, dass Si-C-Doppelbindungen nicht gebildet werden^{12,13}), ist es richtiger, Analogien bei den höheren Homologen der vierten Hauptgruppe zu suchen. In den zweiwertigen Verbindungen des Zinns und Bleis haben wir in der Tat den Fall vor uns, dass das Bindevermögen für zwei weitere Liganden latent geworden ist. Allerdings können bei diesen Elementen die dritten und vierten Valenzelektronen in freie Positionen der energetisch fast gleichwertigen 4f- bzw. 5d-Schale zurückfallen, eine Möglichkeit, die beim Silicium fehlt. Dennoch haben neuere Arbeiten in unserem Arbeitskreis die Existenz von anlagerungsfähigen Siliciumverbindungen wie $(\text{SiBr}_2)_x$ mit zwei inerten Valenzelektronen aufgezeigt.

Von der Spektroskopie her ist schon länger bekannt, dass der Grundzustand von Kohlenstoff oder Silicium s^2p^2 ist, während in den vierwertigen Verbindungen dieser Elemente der hybridisierte sp^3 -Zustand vorliegt. Die Anregung von s^2p^2 zu sp^3 erfordert einen sehr hohen Energiebetrag, die sog. Promovierungsenergie, die beim Kohlenstoff z.B. 60-70 kcal beträgt¹⁴). Erst durch die Bindungsbildung wird diese Energie aufgebracht. In Substanz ist der Grundzustand s^2p^2 bisher noch nicht mit Sicherheit realisiert worden, doch ist nicht ausgeschlossen, dass in den "zweiwertigen" Siliciumverbindungen dieser Zustand mit gebundenen p-Elektronen vorliegt.

Es ist zu erwarten, dass der s^2p^2 -Zustand am ehesten zu erreichen ist durch Entzug von Liganden aus vierwertigen Verbindungen bei möglichst niedriger Temperatur, damit die Aktivierungsenergie (= Promovierungsenergie) zur Knüpfung neuer sp^3 -Bindungen, etwa Si-Si-Bindungen der Diamantstruktur, fehlt. Im Fall der Darstellung von elementarem Silicium müsste man so zu Siliciumketten oder -ringen mit zwei gebundenen p- und zwei inerten s-Elektronen gelangen. Ein auf diese Weise dargestelltes Silicium ist mit Sicherheit röntgenamorph und wegen seiner grossen Oberfläche äusserst reaktionsfähig, daneben aber müsste es unter bestimmten Umständen Anlagerungsvermögen zeigen.

Ziel dieser Arbeit sollte es sein, zu versuchen, elementares Silicium bei möglichst niedriger Temperatur durch Ligandenentzug aus Siliciumverbindungen darzustellen und zu prüfen, ob dieses Silicium Eigenschaften zeigt, die die vorausgegangenen Überlegungen rechtfertigen. Auch bestand die Hoffnung, dass auf diesem Weg darüber Klarheit geschaffen werden kann, inwieweit die Eigenschaften des aus $CaSi_2$ dargestellten Siliciums mit seiner vorgegebenen Struktur zusammenhängen.

Präparativ ist das Problem also, ein geeignetes Reduktionsmittel zu finden, das aktiv genug ist, Siliciumverbindungen schon bei niedriger Temperatur, d.h. bei Raumtemperatur oder noch darunter, quantitativ zu reduzieren. Als Siliciumverbindungen bieten sich die einfachen Halogenide als die reaktionsfähigsten an, auch sind sie am leichtesten zu reinigen. Während die kompakten Alkalimetalle entweder sehr heftig (z.B. SiI_4) oder nicht quantitativ (z.B. $SiCl_4$) mit den Siliciumhalogeniden reagieren, ist zu erwarten, dass Lösungen dieser Metalle im gewünschten Sinne einwirken. Erste Aufgabe war demnach, eine geeignete Lösung zu finden, mit deren Hilfe es möglich ist, Silicium unter den geforderten Reaktionsbedingungen und ohne störende Nebenreaktionen freizusetzen, sowie eine brauchbare Methode der Darstellung und Handhabung einer solchen überaus empfindlichen Metall-Lösung zu entwickeln.

Ein derartiges Reduktionsmittel liesse sich dann erfolgversprechend auch für zahlreiche andere anorganische Reaktionen verwenden.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Zur Dehalogenierung von Halogenverbindungen mittels Alkalimetallen

1. Allgemeines

Alle Versuche, die Sauerstoff- oder Halogenverbindungen der Elemente der ersten bis vierten Hauptgruppe des Periodensystems in "einfache Körper", d.h. modern betrachtet in die ihnen zu Grunde liegenden Elemente, zu zerlegen, schlugen lange Zeit fehl. Erst 1807 gelang es H. DAVY, aus Alkalihydroxid-Schmelzen mit Hilfe des elektrischen Stromes die Alkalimetalle Natrium und Kalium darzustellen. Diese Entdeckung gab den Versuchen zur Zerlegung weiterer Verbindungen neuen Auftrieb, zugleich wurde damit der Weg hierzu frei, denn in den Alkalimetallen besass man endlich genügend kräftige Reduktionsmittel. Schon 1808 wurde das Bor von J.L. GAY-LUSSAC und L.J. THENARD ¹⁵⁾ sowie von H. DAVY ¹⁶⁾ durch Reduktion von B_2O_3 mit Kalium erstmals dargestellt, 1823 entdeckte J.J. BERZELIUS das Silicium, als er SiF_4 mit Kalium erhitzte ¹⁾, und 1827 schliesslich konnte F. WÖHLER durch Umsetzung von $AlCl_3$ mit Kalium auch das Aluminium elementar erhalten ¹⁷⁾.

Auf der Suche nach einem möglichst aktiven Reduktionsmittel, oder, auf den hier bearbeiteten Fall bezogen, nach einem Dehalogenierungsmittel zur Darstellung von Silicium aus seinen Halogeniden, bieten sich somit die Alkalimetalle von selbst an. Schon ihre Stellung in der Spannungsreihe zeigt, dass sie die stärksten der bekannten chemischen Reduktionsmittel sind (Normalpotentiale E_0 für Li -3,02, für Na -2,71, für K -2,92 ¹⁸⁾). Eine Anwendung der kompakten Metalle kommt allerdings nicht in Frage, da mit diesen eine möglichst schonende, aber quantitative Reduktion schon wegen der begrenzten Oberfläche kaum durchzuführen ist. Erst Dispersionen und vor allem Lösungen der Metalle, worin deren Oberfläche praktisch unendlich wird, sind genügend aktiv und erlauben ausserdem eine genaue Dosierung sowie ein Arbeiten mit geringeren Konzentrationen der Reaktionspartner. Nur so lässt sich auch die freiwerdende Reaktionswärme gut abführen.

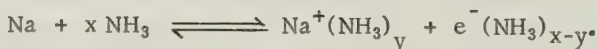
T.P. WHALEY gelang es, eine Anzahl von Halogeniden, vorzugsweise solche der Übergangselemente, zum Metall zu reduzieren, als er eine Dispersion von Natrium in Monoäthylenglykol-dimethyläther $H_3CO-CH_2-CH_2-OCH_3$ ("Monoglym") als Dehalogenierungsmittel verwendete ¹⁹⁾. Da sich Kalium und Natrium-Kalium-Legierung in Monoglym in geringem Masse lösen ²⁰⁾, ist es möglich, dass die Aktivität der Dispersionen auf dieser Tatsache beruht. Echte Lösungen von Alkalimetallen in Monoglym hätten dem Zweck der vorliegenden Arbeit in idealer Weise entsprochen; es wurden deshalb Versuche in dieser Richtung unternommen, die jedoch unbefriedigend ausfielen, hauptsächlich wegen der äusserst geringen Löslichkeit der Metalle in diesem Äther (vgl. S. 10 f.).

Das grösste Interesse und die weiteste Anwendung haben die Alkalimetall-Lösungen in flüssigem Ammoniak oder in Aminen gefunden; für die hier gestellte Aufgabe scheiden diese jedoch aus, die Siliciumhalogenide würden sofort weitgehend ammonolysiert werden, ganz abgesehen davon, dass die anschliessende Charakterisierung und Isolierung der Reaktionsprodukte grosse Schwierigkeiten bereiten würde.

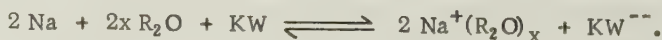
Es bleiben somit die Lösungen von Lithium, Natrium oder Kalium in verschiedenen Äthern, die sich bilden, wenn bestimmte ungesättigte aromatische oder aromatisch substituierte Verbindungen als Komplexpartner anwesend sind. Diese Lösungen entsprechen allen gestellten Forderungen: in einem inerten Lösungsmittel lassen sich Lösungen herstellen, in denen das Alkalimetall atomar "gelöst" vorliegt, deren Gehalt leicht bestimmt werden kann und deren intensive Eigenfarbe es erlaubt, die Umsetzungen mit Siliciumhalogeniden als Titrationen mit gut bestimmbarem Endpunkt durchzuführen.

2. Über Alkalimetall-Komplexlösungen

Bei der Auflösung von Natrium in flüssigem Ammoniak findet eine Dissoziation der Natrium-Atome in Natrium-Kationen und freie Elektronen statt ²¹⁾. Die Aufgabe des Ammoniaks ist dabei eine doppelte, nämlich einerseits das Kation komplex zu binden und andererseits das Elektron zu solvatisieren. Letztere Erscheinung macht sich vor allem in verdünnteren Lösungen durch ein Absinken der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar. Während konzentrierte Lösungen annähernd die Eigenschaften eines metallischen Leiters zeigen, ist bei zunehmender Verdünnung ein Übergang zu elektrolytischer Leitfähigkeit zu beobachten. Man kann den Lösungsvorgang also etwa folgendermassen formulieren:



Ähnliches spielt sich bei der Aufnahme von Alkalimetallen durch Lösungen bestimmter aromatischer Verbindungen in dazu geeigneten Äthern ab, nur dass die Rolle des Ammoniaks hier auf zwei Partner verteilt ist. Während der Äther in einem Chelatkomplex das Kation solvatisiert, dient der aromatische Körper als Elektronenakzeptor, wobei es sich nicht wie oben um eine Solvation des Elektrons handelt, sondern um die Bildung eines definierten Kohlenwasserstoff-Anions KW^- oder KW^{--} :



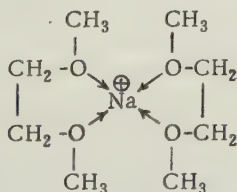
Die ersten Beobachtungen über solche Lösungen stammen von M. BERTHELOT ²²⁾. Er fand, dass Lösungen von Anthracen oder Styrol in Diäthyläther Natrium aufzu-

nehmen vermögen, wenn Luft und Feuchtigkeit restlos ausgeschlossen werden. W. SCHLENK u. Mitarb. beschäftigten sich sehr eingehend mit der Chemie dieser tief gefärbten Lösungen^{23 24}). Ihre Ergebnisse sowie die späterer Bearbeiter zeigten, dass folgende ungesättigte organische Verbindungen in der Lage sind, ätherische Alkalimetall-Komplexlösungen zu bilden:

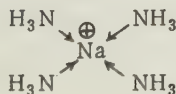
1. Phenyläthylene (z.B. Styrol, Stilben, Tetraphenyläthylen, asym. Diphenyläthylen),
2. Kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl, Terphenyl, Naphthacen, Acenaphthen, Fluoren u.a.),
3. Azobenzol u.ä.,
4. Nitrile,
5. Aromatische Ketone (Benzophenon usw.).

In diesem Zusammenhang kommt die grösste Bedeutung den beiden ersten Gruppen zu. Die meisten der oben aufgeführten Verbindungen vermögen maximal zwei Elektronen aufzunehmen, wodurch zweiwertige, diamagnetische Anionen KW^{--} entstehen, während die einwertigen Anionen KW^- naturgemäss starken Paramagnetismus zeigen²⁵). In der 2. der oben aufgeführten Gruppen ist das Elektronenaufnahmevermögen unterschiedlich; die elektronegativeren Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Anthracen oder Phenanthren können zwei Elektronen binden, während andere wie Naphthalin nur ein einfach geladenes Anion bilden.

Eine sehr wichtige Rolle spielen auch die als Lösungsmittel verwendeten Äther. Die ersten Untersuchungen wurden in Diäthyläther durchgeführt, es zeigte sich jedoch bald, dass die Lösungen wesentlich leichter und schneller gebildet werden, wenn man zu Dimethyläther bzw. Monoglym greift²⁶); in Naphthalin/Diäthyläther beispielsweise löst sich Natrium überhaupt nicht. Dagegen sind Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan gut geeignet. Es ist wahrscheinlich, dass die Auflösung des Alkalimetalls eine Gleichgewichtsreaktion ist und dass dieses Gleichgewicht durch Komplexierung der Kationen verschoben wird. Es werden wohl Chelatkomplexe wie untenstehender gebildet, wichtig sind dabei die Donoreigenschaften des Sauerstoffs, genau wie die des Stickstoffs in der Ammoniakmolekel:



Monoglym-Komplex



Ammoniak-Komplex

Anstelle dieser Äther lassen sich dementsprechend auch Trimethylamin oder andere Amine als Lösungsmittel verwenden ²⁷⁾. Andererseits kann man den Lösungen in flüssigem Ammoniak auch einen stärkeren Elektronenakzeptor zufügen, durch Zugabe von Naphthalin z.B. ändert sich die sonst tief blaue Farbe nach dunkelrot ²⁸⁾.

Als Alkalimetall wurde fast immer Natrium eingesetzt. Während Lithium sich gelegentlich etwas schneller löst, scheint Kalium keine besonderen Vorzüge zu besitzen, es ist jedenfalls bis jetzt nichts darüber berichtet worden. Wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Metallen bestehen offensichtlich nicht.

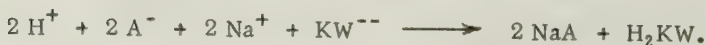
3. Reaktionsweise der Alkalimetall-Komplexlösungen

Mit neutralen, unpolarisierbaren Partnern, wie den bis zu drei Stellen vor einem Edelgas stehenden Elementen, also z.B. Jod, Sauerstoff, Schwefel, Antimon u.a., oder aber mit Quecksilber, reagieren die Alkalimetall-Komplexlösungen wie das Alkalimetall allein, nur dass der Kohlenwasserstoff als Elektronenüberträger dient, z.B.:



das Lösungsmittel und der organische Komplexpartner bleiben dabei unverändert. Die Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak reagieren genau so.

Anders verlaufen die Reaktionen mit Verbindungen, die elektrophil reagieren können, sei es durch Abspaltung positiv geladener Teilchen, sei es durch die Ausbildung einer polaren Grenzstruktur mit einem elektrophilen Zentrum. Denn die eigentliche Aktivität von Alkalimetall-Lösungen, besonders für Reduktionsreaktionen, beruht ohne Zweifel auf dem Vorhandensein der äusserst leicht beweglichen Elektronen; dies sind im Fall der Ammoniaklösungen die solvatisierten Elektronen $e^-(NH_3)_x$, bei den Komplexlösungen die Kohlenwasserstoff-Anionen KW^- bzw. KW^{--} . Verbindungen HA mit sog. aktivem Wasserstoff, wie Wasser, Alkohole, Acetylen u.a., reagieren unter Abspaltung des Protons, während der anionische Rest die entsprechende Na-Verbindung bildet:



Bei der Ammoniaklösung wird im Endergebnis Wasserstoff freigesetzt, während bei der Komplexlösung der Kohlenwasserstoff KW hydriert wird, so dass kein freier

Wasserstoff auftritt. Verbindungen wie Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Aldehyde oder Ketone lagern sich in ihrer aufgerichteten Grenzstruktur an das KW-Anion an, z.B. CO_2 zum Carboxylat-Ion:



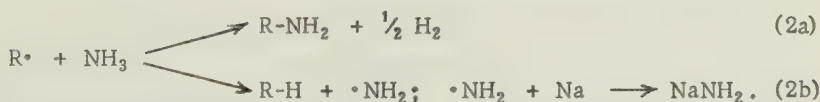
Eine Zwischenstellung nehmen die Umsetzungen mit Halogenverbindungen ein. Bei Anwendung der Alkalimetall-Ammoniaklösung ist der erste Schritt:



Für die Folgereaktion gibt es zwei Möglichkeiten:

$\text{R}^\bullet$ ist stabil oder dimerisiert sich gemäss $2 \text{R}^\bullet \longrightarrow \text{R-R}$ (1)
oder

$\text{R}^\bullet$ reagiert mit einer Molekel Ammoniak weiter:



Für $\text{R} =$ Wasserstoff oder ein elektropositives Element gilt Weg 1, für organische Halogenide entweder Weg 1 (Wurtzsche Synthese) oder 2a bzw. 2b, letztere eventuell nebeneinander.

Bei der Einwirkung von Alkalimetall-Komplexlösungen auf Halogenverbindungen sieht die erste Reaktionsstufe genau so aus:



In der Folge kann es zu einer Bildung von R_2KW kommen. Andernfalls werden sich die entstandenen Radikale $\text{R}^\bullet$ dimerisieren müssen, sofern sie nicht beständig sind. Der erste Reaktionsweg entspricht einer Substitution des Natriums einer metallorganischen Verbindung durch R , wobei ein substituierter Abkömmling des eingesetzten Kohlenwasserstoffs entsteht, im anderen Fall reagiert die Lösung quasi wie metallisches Natrium unter einfachem Halogenentzug. Welche Möglichkeit jeweils realisiert wird, hängt sowohl von der eingesetzten Halogenverbindung wie von dem verwendeten Kohlenwasserstoff ab. Bei der Reduktion anorganischer Halogenide ist meist eine Bindung Element-Kohlenwasserstoff nicht möglich, so dass das betreffende Element erhalten wird. Wenn dagegen Phenyläthylene als Komplexpartner dienen, ist von diesen aus betrachtet die Abgabe von Elektronen gegenüber der Bindungsbildung bevorzugt, da das Bestreben besteht,

das mesomeriefähige System zu erhalten. Eine sichere Voraussage lässt sich deshalb im Einzelfall nicht immer machen.

Die Natrium-Komplexlösungen haben bisher in der anorganischen Chemie kaum Anwendung gefunden. Nur in der amerikanischen Patentliteratur findet sich ein Verfahren, Metallhalogenide mit Hilfe einer Lösung von Natrium in Naphthalin/Monoglym zu reduzieren ²⁹⁾. Danach wurden alle Übergangselemente von Titan bis Zink sowie Silber und Cadmium dargestellt, von Hauptgruppenelementen Zinn und Blei und ferner Magnesium und Aluminium; wegen ihrer grossen Reaktionsfähigkeit konnten die beiden letzteren allerdings nicht mehr charakterisiert werden.

Von den hier geschilderten Voraussetzungen ausgehend wurde nun versucht, eine geeignete Lösung zu finden, um Silicium aus seinen Halogenverbindungen in Freiheit zu setzen.

II. Versuche zur Darstellung von Silicium bei und unterhalb Raumtemperatur

1. Versuche zur Lösung von Natrium/Kalium-Legierung in Monoglym

a. Einleitung

In einer kurzen Notiz aus dem Arbeitskreis von G. WILKINSON wurde 1957 mitgeteilt, dass Kalium und Natrium/Kalium-Legierung sich in THF, Monoglym, Diglym u.ä. bei Raumtemperatur mit blauer Farbe lösen ²⁰⁾. Quantitative Angaben fehlen, vor allem hinsichtlich Stabilität und erreichbarer Konzentration der Lösungen. Präparativ haben von dieser Tatsache M.P. BROWN und G.W.A. FOWLES ³⁰⁾ bei ihrer Synthese von Hexamethyldisilan Gebrauch gemacht (Trimethylchlorsilan wird mit Natrium/Kalium-Legierung in THF unter Rückfluss gekocht), jedoch ohne dabei eine Alkalimetall-Lösung eigens herzustellen, wie das im vorliegenden Fall geboten erscheint (Titration mit der Lösung, um den Verlauf der Reaktion quantitativ verfolgen zu können).

b. Vorversuch

Flüssige Natrium/Kalium-Legierung wurde bei Zimmertemperatur unter reinem Stickstoff in hochgereinigtes Monoglym gegeben und das Gemisch gerührt (Versuch 1). Fast augenblicklich nahm der Äther eine blassgrüne Farbe an, die schnell in einen bläulichen Ton überging. Bereits nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde begann die anfangs klare, durchsichtige Lösung sich unter Abscheidung von braunen Flocken zu trüben. Die Oberfläche der Legierungskügelchen blieb dabei blank.

Das Ergebnis dieses Versuches entsprach nicht den gehegten Erwartungen. Die helle Farbe der Lösung lässt auf eine sehr niedrige Konzentration an Alkalimetall

schliessen, da solche Lösungen wegen der beweglichen Elektronen sonst schon bei geringer Konzentration tief gefärbt sind. Weiterhin ist die Stabilität der Lösung offensichtlich nicht gross, es tritt anscheinend eine Reaktion der gelösten Metalle mit dem Lösungsmittel ein.

c. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium/ Kalium-Lösung in Monoglym

Wie im vorhergehenden Versuch wurde Na/K-Legierung unter Rühren in Monoglym suspendiert. Nachdem sich die blaue Farbe gebildet hatte, wurde die Lösung von der Legierung dekantiert und ein Tropfen SiCl_4 -Lösung zugefügt (Versuch 2). Die blaue Farbe verschwand sofort, wobei die Lösung sich etwas trübte. Es wurde noch mehr SiCl_4 zugegeben, dabei trat aber keine sichtbare Veränderung ein.

Auf die geschilderte Weise lässt sich SiCl_4 also kaum dehalogenieren.

2. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium /Naphthalin/Monoglym

a. Einleitung

N.D. SCOTT, der durch die Verwendung von Monoglym als erster eine Natriumlösung mit Naphthalin erzeugen konnte ²⁶⁾, nahm ein Patent ²⁹⁾ auf ein Verfahren, Metallhalogenide mit dieser Lösung zum Metall zu reduzieren; Einzelheiten über seine diesbezüglichen Versuche hat er nicht veröffentlicht. Immerhin erschien es aussichtsreich, auf diesem Weg auch die Siliciumdarstellung zu versuchen.

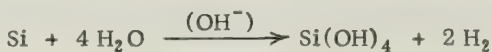
b. Vorversuch

Durch Zugabe von Natrium zu einer Naphthalinlösung in Monoglym wurde eine Natriumlösung erzeugt. Zweck des Versuches (Versuch 3) war, festzustellen, ob und wie diese Lösung mit SiCl_4 reagiert. Eine Lösung von SiCl_4 wurde vorgelegt und tropfenweise die Natriumlösung zugefügt, die sofort entfärbt wurde, wobei braune Flocken ausfielen, schliesslich wurde eine dunkelbraune Suspension erhalten. Bei Zugabe von verd. Ammoniaklösung zum Reaktionsgemisch trat unter heftigem Aufschäumen und starker Gasentwicklung Hydrolyse ein; die braune Substanz wurde dabei weissgrau. Der Versuch zeigt, dass SiCl_4 mit der Natriumlösung zu einer braunen Substanz reagiert, die alkalisch hydrolysierbar ist. Als nächstes wurde die Umsetzung quantitativ verfolgt, um näheren Aufschluss über das Reaktionsgeschehen zu erhalten.

c. Quantitative Verfolgung der Dehalogenierung von SiCl₄

Eine abgewogene Menge SiCl₄ in Monoglym wurde mit einer Natriumlösung bekannten Gehaltes bis zum Umschlag titriert. Die Konzentration der Natriumlösung kann leicht durch Titration einer Probe, die mit Wasser oder einer abgemessenen Menge 0.1n Salzsäure zersetzt wurde, bestimmt werden. Der Endpunkt der Reaktion zwischen SiCl₄ und Na liess sich am Auftreten der schwarzgrünen Farbe der Natriumlösung erkennen. Auf 1 Mol Cl wurden 1.02 Mol Na verbraucht; die Dehalogenierung war also quantitativ verlaufen.

Anschliessend wurde durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit 2n Ammoniaklösung der H_A-Wert bestimmt. Es ist anzunehmen, dass ein auf diese Weise dargestelltes Silicium mit verd. NH₃-Lösung unter Wasserstoffentwicklung zu Kieselsäure reagiert, genau wie das Silicium von H. KAUTSKY und L. HAASE^{8 9)}. Nach der Gleichung



muss 1 Mol Silicium 2 Mol Wasserstoff freisetzen. Es ist damit eine einfache analytische Methode gegeben, die es gestattet, die Reinheit des gebildeten Siliciums zu prüfen, ohne es zu isolieren, da eine Störung der Hydrolyse durch den anwesenden Kohlenwasserstoff oder den Äther nicht zu befürchten ist.

Es wurden aber statt 2 nur 1.485 Mol (74.2%) Wasserstoff erhalten (Versuch 4), bei der Wiederholung des Versuches (Versuch 4a) sogar nur 1.380 Mol (69.0%). Obwohl sich das SiCl₄ mit der Natriumlösung unter NaCl-Bildung quantitativ umgesetzt hatte, war demnach kein reines Silicium entstanden, sondern ein Produkt, das zu etwa 25% nicht hydrolysierbare Bindungen mit anderen Elementen enthielt. In Frage kommen vor allem Sauerstoff und Kohlenstoff.

Si-O-Bindungen könnten entstanden sein durch:

1. Partielle Hydrolyse des SiCl₄ bei der Einwaage,
2. Oxydation des freigesetzten Siliciums durch Luftsauerstoff (Verunreinigung des als Schutzgas verwendeten Stickstoffs),
3. Reaktion des SiCl₄ mit alkalischen Verunreinigungen der Natriumlösung. Solche Verunreinigungen könnten entstanden sein durch:
 - a. Feuchtigkeit, Sauerstoff oder CO₂ bei der Darstellung der Lösung,
 - b. Ätherspaltung durch den Natriumkomplex.
4. Spaltung des Äthers durch SiCl₄.

Si-C-Bindungen wurden geknüpft bei einer Reaktion des SiCl₄ mit dem Kohlenwasserstoff-Anion.

Im folgenden galt es nun, das Auftreten dieser störenden Nebenreaktionen von vornherein experimentell auszuschliessen, oder wenigstens zu klären, inwieweit sie tatsächlich stattfinden.

d. Dehalogenierung von SiCl_4 unter Anwendung katalytischer Mengen Naphthalin

Wenn der Kohlenwasserstoff nur als Natriumüberträger, oder genauer gesagt als Elektronenüberträger, dient, so geht er in die Reaktion nicht ein. Es müssten daher schon katalytische Mengen ausreichen, um immer wieder Natrium in Lösung zu bringen und mit diesem das SiCl_4 zu reduzieren. Es bestand die Möglichkeit, dass durch geringeres Angebot an aromatischer Verbindung im Reaktionsgemisch eine eventuelle Bindungsbildung zwischen Silicium und Kohlenwasserstoff zurückgedrängt werden könnte.

Zu einigen Stückchen Natrium in Monoglym wurde dementsprechend nur eine Spatelspitze voll Naphthalin gegeben (Versuch 5). Nachdem die grüne Farbe der Natriumlösung aufgetreten war, wurde eine Lösung von SiCl_4 in Monoglym so langsam zugetropft, dass die Grünfärbung bestehen blieb. Die Reaktion liess sich anfangs mit befriedigender Geschwindigkeit durchführen, wurde jedoch zusehends langsamer, bis sich schliesslich die Natriumlösung nicht mehr nachbildete. Da die Oberfläche der Natriumschnitzel durch beigefügte Glassplitter immer wieder blank geschabt wurde, ist nicht wahrscheinlich, dass die Reaktion durch Oberflächenbesetzung des Metalls zum Erliegen kam. Eine Reaktion des SiCl_4 mit dem Naphthalin kann jedoch auch bei dieser Ausführungsart nicht ausgeschlossen werden, da der Elektronenübergang von KW^- zu SiCl_4 genau so oft stattfindet wie bei Anwendung stöchiometrischer Mengen Naphthalin.

Der Überschuss an Natrium wurde mit Wasser zerstört und dadurch gleichzeitig das Reaktionsprodukt hydrolysiert. Bezogen auf die umgesetzte Menge wurden auf 1 Mol SiCl_4 1.455 Mol H_2 entwickelt (= 72.7%). Auch dieses Ergebnis spricht dafür, dass wiederum Si-C- und (oder) Si-O-Bindungen im Produkt enthalten waren.

e. Durchführung der Dehalogenierung von SiCl_4 im Hochvakuum (Sauerstoffausschluss)

Bei orientierenden Versuchen hatte sich gezeigt, dass das Reaktionsprodukt sauerstoffempfindlich ist. Deshalb wurde die Umsetzung nun im Hochvakuum vorgenommen, um absolut sauerstofffrei arbeiten zu können (Versuch 6). Dies hatte ausserdem den grossen Vorteil, dass die SiCl_4 -Einwaage fehlerfrei und ohne Gefahr der Hydrolyse ausgeführt werden konnte.

Die Analyse ergab einen H_A -Wert von $Si : H_2 = 1 : 1,54$ (77,0%), also etwas mehr als im vorigen Versuch, aber auch dieses Ergebnis befriedigte nicht.

Alle weiteren Versuche zur Darstellung von Silicium wurden jedoch ebenfalls im Hochvakuum durchgeführt, allein schon wegen der damit verbundenen technischen Vorteile.

f. Dehalogenierung von $SiCl_4$ bei $-78^\circ C$

Bei diesem Versuch (Versuch 7) sollte festgestellt werden, ob die Dehalogenierung auch bei noch tieferer Temperatur durchführbar ist. Ferner war interessant, ob der H_A -Wert des Produktes - durch Beeinflussung der Nebenreaktionen - sich nach oben oder unten verschieben würde.

Das Experiment zeigte, dass sich die Reduktion auch bei $-78^\circ C$ vollzieht, ein Beweis für die ausserordentliche Aktivität der Natrium-Komplexlösung. Die alkalische Hydrolyse des Produktes ergab die gleiche Wasserstoffmenge wie im Versuch zuvor, nämlich 76,1% des theoretischen Wertes. Es lässt sich demnach durch Änderung der Reaktionstemperatur keine "Verbesserung" des Reaktionsproduktes erzielen.

3. Dehalogenierung von $(CH_3)_3SiCl$ als Modellsubstanz

a. Dehalogenierung von $(CH_3)_3SiCl$ mit Natrium/Naphthalin/Tetrahydrofuran

α . Einleitung

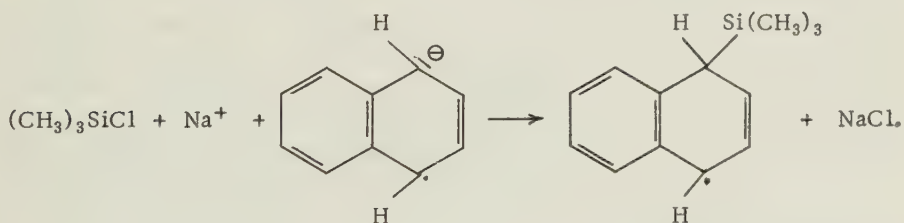
Ein direkter Nachweis eventueller Si-C-Bindungen in dem Silicium wäre sehr schwierig und umständlich, ja ohne Isolierung des Produktes unmöglich. Einfacher und aussichtsreicher schien es, eine Siliciumverbindung als Modellsubstanz heranzuziehen, bei der bestimmte, möglichst schon bekannte Produkte zu erwarten waren. Eine Verbindung mit nur einem reaktionsfähigen Liganden erscheint am geeignetsten, damit niedermolekulare Verbindungen entstehen; deshalb wurde Trimethylchlorsilan herangezogen. Wenn die Lösung mit Siliciumhalogenverbindungen wie eine einfache Natriumlösung reagiert, müsste hier Hexamethyl-disilan entstehen;



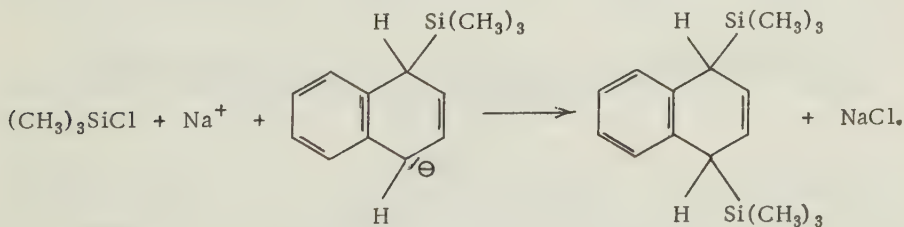
im anderen Fall aber müsste ein Naphthalinderivat zu isolieren sein.

β. Isolierung von Bis(trimethylsilyl)-dihydronaphthalin

Zu einer Lösung von Natrium in Naphthalin/THF, die noch Natriumstückchen enthielt, wurde langsam Trimethylchlorsilan zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass die grüne Farbe nicht verschwand. Die Umsetzung kam jedoch zum Stillstand, als, bezogen auf die eingesetzte Naphthalinmenge, etwas mehr als die doppelte Molzahl an Trimethylchlorsilan zugefügt worden war. Durch Zugabe von weiterem Naphthalin kam die Reaktion wieder in Gang, bis das gleiche Molverhältnis Trimethylchlorsilan : Naphthalin = 2 : 1 erneut erreicht war. Bei der Aufarbeitung des Gemisches konnte kein Hexamethyldisilan isoliert, aber auch fast kein Naphthalin zurückgewonnen werden. Statt dessen wurde eine hochsiedende, farblose Flüssigkeit erhalten, die als Bis(trimethylsilyl)-dihydronaphthalin identifiziert werden konnte (Versuch 8). Diese Verbindung muss nach einem ähnlichen Mechanismus ³¹⁾ entstanden sein, wie er für die Carbonisierung und viele andere Reaktionen angenommen werden kann:



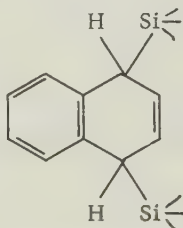
Das gebildete Radikal nimmt von einem anderen Naphthalid-Ion ein Elektron auf und bindet erneut eine Trimethylsilylgruppe:



Es ist eine Erfahrungstatsache, dass bei solchen Reaktionen meist das 1,4-Derivat neben wenig 1,2-Verbindung entsteht. Das Auftreten der für isolierte C-C-Doppelbindungen charakteristischen Bande im IR-Spektrum der Substanz beweist ebenfalls das Vorliegen der 1,4-Verbindung. Das 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydronaphthalin ist schon anderweitig beschrieben worden ³²⁾.

Das etwas überraschende Ergebnis dieses Versuches zeigt, dass man bei der Einwirkung der Natrium-Komplexlösung auf SiCl_4 damit rechnen muss, dass das Naphthalin in die Reaktion eingeht. Die Tatsache, dass dies nicht quantitativ unter Bildung einer hochpolymeren Verbindung $(\text{Si}(\text{Naphth.})_2)_x$ von der Struktur des SiO_2 geschieht, lässt sich vielleicht mit sterischen Gründen, d.h. mit dem grossen Raumbedarf von vier Naphthylgruppen an einem einzigen Siliciumatom, erklären. Fest steht nach diesem Versuch jedenfalls, dass Naphthalin als Komplexpartner für das Natrium dann nicht geeignet ist, wenn mit der Lösung Siliciumverbindungen reduziert werden sollen. Das schliesst nicht aus, dass Elemente, die positiver als Silicium sind, aus ihren Verbindungen dargestellt werden können, wie dies in dem Patent von N.D. SCOTT ²⁹⁾ behauptet wird, da solche Elemente sehr viel schwerer kovalente Bindungen mit Kohlenstoff eingehen.

Legt man bei der Umsetzung von SiCl_4 mit Natrium/Naphthalin/Monoglym (S. 11 ff.) eine analoge Bindung des Naphthalins an das Silicium zugrunde wie im Falle des Trimethylchlorsilans (S. 15):

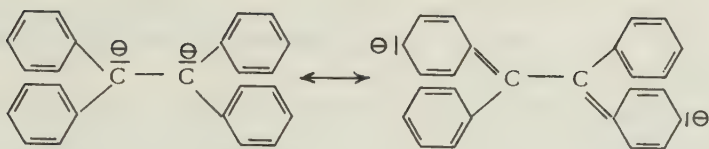


so erklärt sich die Abgabe von nur 1.5 statt 2 Mol H_2 auf 1 Mol Si bei der Hydrolyse des Reaktionsproduktes zwanglos daraus, dass eine der vier Bindungen des Siliciums eine Si-C-Bindung ist, die der Hydrolyse nicht unterliegt.

b. Dehalogenierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit Natrium/Tetraphenyläthylen/
Tetrahydrofuran

α. Einleitung

Zum Unterschied von Naphthalin nimmt Tetraphenyläthylen (TPÄ) leicht zwei Elektronen auf und bildet ein bivalentes Anion. Die Bildungstendenz beruht auf der grösseren Anzahl mesomerer Grenzstrukturen, die dadurch möglich werden, z.B.:



Es besteht wenig Neigung, weitere Liganden fest zu binden, da dadurch die Konjugation der Molekel aufgehoben würde. E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN ³³⁾ konnten zeigen, dass sich durch Zugabe katalytischer Mengen TPÄ viele organische Halogenide nach Art der Wurtzschen Synthese leicht mittels Natrium kondensieren lassen. Eine Addition von Alkylresten an das TPÄ beobachteten sie dabei in keinem Falle. TPÄ scheint somit dem Naphthalin als Natriumüberträger überlegen zu sein.

β. Darstellung von Hexamethyl-disilan

Der vorige Versuch (Versuch 8) wurde wiederholt, nur dass an die Stelle des Naphthalins nun TPÄ trat (Versuch 9). Nach einer gewissen Zeit wurde auch hier kein Natrium mehr gelöst; während aber beim vorigen Versuch nach Zugabe von weiterem Naphthalin die grüne Farbe der Natriumlösung wieder auftrat, änderte ein Zusatz von neuem TPÄ nichts, die Reaktion kam nicht mehr in Gang. Die Ursache kann in einer Oberflächenbesetzung des Natriums durch NaCl liegen, doch konnte die Erscheinung bei diesem Versuch nicht aufgeklärt werden.

Das Reaktionsgemisch wurde aufgetrennt, indem alle flüchtigen Anteile abkondensiert wurden. Der feste Rückstand erwies sich in der Hauptsache als ein Gemisch von Kochsalz und TPÄ. Aus dem Kondensat konnte Hexamethyl-disilan (Reinausbeute 48%) isoliert werden, das durch Schmelzpunkt, Brechungsindex und IR-Spektrum identifiziert wurde.

Eine Natrium/TPÄ/THF-Lösung reagiert danach so, wie man es von einer echten Natriumlösung erwarten sollte und müsste somit auch für die Freisetzung von Silicium geeignet sein.

4. Dehalogenierung von SiCl₄ mit Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran

a. Erste Durchführung der Umsetzung

Ähnlich wie schon oben beschrieben (vgl. Versuch 4) wurde SiCl₄ jetzt mit der tief roten Lösung von Natrium in TPÄ/THF reduziert. Genau wie dort war auch hier die Umsetzung beendet, als die äquivalente Menge Natriumlösung (Na:Si = 1:1) zugegeben worden war. Das Ergebnis der Hydrolyse des Reaktionsproduktes bedeutete einen wesentlichen Fortschritt, es wurden Wasserstoffwerte

von 87.2 (Versuch 10) und 91.7% (Versuch 10a) der Theorie gefunden. Damit ist bewiesen, dass bei der vorangegangenen Anwendung von Naphthalin tatsächlich Si-C-Bindungen im Produkt enthalten waren.

Der für diese Versuche verwendete Äther war durch Abdestillieren aus einer Natrium/Naphthalin/THF-Lösung von Verunreinigungen befreit worden. Eine zufällige Beobachtung zeigte, dass dabei nicht unbeträchtliche Mengen Naphthalin mitgeschleppt werden, so dass die mit diesem THF dargestellte Natrium/TPÄ/THF-Lösung immer noch etwas Naphthalin enthielt.

b. Dehalogenierung von SiCl_4 bei völligem Ausschluss von Naphthalin

Von nun an wurde deshalb das THF durch Abdestillieren aus einer Natrium/TPÄ/THF-Lösung gereinigt. Mit diesem Äther wurde die Umsetzung wie oben durchgeführt. Tatsächlich ergab die Analyse des Produktes noch einmal etwas bessere Werte. Bei verschiedenen Ansätzen (Versuch 11, 11a) wurden Wasserstoffwerte von 94.8 bzw. 95.7% d.Th. erhalten.

c. Zur Frage der Beständigkeit von THF gegenüber SiCl_4

Es galt jetzt noch zu klären, ob auch Si-O-Bindungen dazu beitragen, dass das Reaktionsprodukt nicht 100proz. hydrolysierbar ist. Über die Stabilität von THF gegenüber Siliciumhalogeniden konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden. Eine Spaltung wird wohl vom Fluorid über das Chlorid und Bromid zum Jodid immer wahrscheinlicher.

Das THF würde im Fall einer Spaltung unter Ringöffnung an der C-O-Bindung auseinandergehen, wobei mit dem Siliciumhalogenid eine Si-O- und eine C-Hal-Bindung gebildet würde. Bei den Borhalogeniden ist eine derartige Spaltung von E. WIBERG und W. SÜTTERLIN ³⁴⁾ für aliphatische sowie von J.D. EDWARDS und M.F. LAPPERT ³⁵⁾ für cyclische Äther nachgewiesen worden.

Ein einfacher Nachweis dafür, ob und inwieweit Ätherspaltung stattgefunden hat, lässt sich dadurch führen, dass das an Silicium gebundene Halogen sehr leicht hydrolysierbar ist, das an Kohlenstoff gebundene dagegen nicht. Der Versuch (Versuch 12) wurde daher derart durchgeführt, dass eine genau abgewogene Menge SiCl_4 zu THF kondensiert wurde. Nach zwei Stunden (1 Stunde bei -78°C , 1 Stunde bei Zimmertemperatur) wurde mit einer abgemessenen Menge 0.1n Natronlauge hydrolysiert und danach mit Salzsäure zurücktitriert. Im Vergleich zu einem Blindversuch ohne THF ergab sich, dass 2.60% des Chlorids durch Spaltung des THF an Kohlenstoff gebunden waren. Dieser Wert wird sich allerdings je nach Dauer der Einwirkung von SiCl_4 auf THF und je nach der Temperatur ändern. Bei der Darstellung des Siliciums wird man also Sorge tragen müssen, dass die

Temperatur möglichst tief bleibt, und dass das SiCl_4 nur eine möglichst kurze Zeitspanne auf das THF einwirken kann.

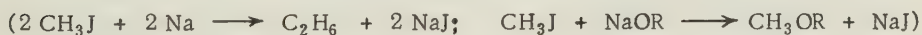
d. Zum NaOR-Gehalt der Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran-Lösung

Aus mehreren Gründen kann eine ätherische Natrium-Komplexlösung neben freiem Natrium auch Natrium in Bindung mit Sauerstoff enthalten. Einmal können Verunreinigungen bei der Darstellung eingeschleppt werden ($\text{O}_2 \rightarrow \text{NaO}_2$; $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH}$; $\text{CO}_2 \rightarrow \text{NaOOC-KW}$); durch die Methode der Darstellung wird diese Fehlerquelle jedoch auf ein Minimum beschränkt. Andererseits besteht aber die Möglichkeit, dass die Natrium-Komplexlösung selbst nicht ganz beständig ist und sich unter Ätherspaltung langsam zersetzt.

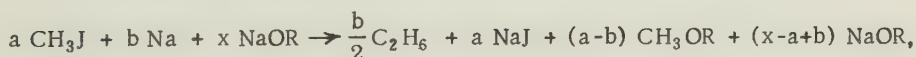
Man muss auf jeden Fall damit rechnen, dass alle Natrium-Sauerstoffverbindungen, die in der Lösung enthalten sind, gleichgültig welchen Ursprungs, mit dem SiCl_4 unter Ligandenaustausch reagieren werden. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ lässt sich sogar mit einer ätherischen Suspension von festem KO_2 zu $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ umsetzen³⁶⁾.

In einem einfachen Versuch (durch Umsetzung mit Methyljodid) wurde daher eine Klärung darüber angestrebt, wie gross etwa der NaOR-Gehalt der verwendeten Natriumlösung ist (Versuch 13).

Für die Umsetzung von Methyljodid mit der Lösung lässt sich entsprechend den beiden Reaktionsmöglichkeiten



folgende Gleichung aufstellen:



wobei a = Einwaage an Methyljodid,

$b+x$ = Verbrauch an Natriumlösung
(einschliesslich alkalischer Verunreinigungen),

$b/2$ = erhaltene Äthanmenge,

x = alkalische Verunreinigungen (Ätherspaltungsprodukte).

Bei der Gehaltsbestimmung der Lösung mit 0.1n HCl werden das enthaltene Natrium und alle alkalischen Verunreinigungen erfasst. Mit CH_3J können ebenfalls beide reagieren, doch nur das Natrium gibt mit Methyljodid Äthan. Aus der Differenz zwischen dem Gesamtverbrauch an Lösung und der entstandenen Äthanmenge lässt sich deshalb der Alkaligehalt der Lösung errechnen:

$$x = (b+x) - 2 \cdot \frac{b}{2} \quad \text{oder in \%:} \quad \frac{x}{b+x} \cdot 100.$$

Gefunden wurde ein Gehalt von 3,01% NaOR, bezogen auf den Na-Gehalt. Da dieser Wert nur aus den Differenzen der erhaltenen Werte errechnet wurde, ist die Fehlergrenze allerdings hoch; ausserdem ist das Ergebnis veränderlich, je nachdem, wie lange und bei welcher Temperatur die Lösung gestanden hat, bevor sie umgesetzt wird.

Nach Abschluss dieser Versuche wurde eine Arbeit von H. HOCK und F. ERNST³⁷⁾ veröffentlicht, die sich speziell auch mit der Ätherspaltung durch die Natriumkomplexe befasst. Die Autoren untersuchten die Autoxydation der Lösungen, die normalerweise nur zu verschiedenen Oxiden des Natriums führt. Erst durch Ätherspaltung treten auch organische Peroxide auf. So wurde bei einer Lösung von Lithium in TPÄ/THF, die in 2½ Stunden bei -10°C hergestellt und dann durch Einleiten von Sauerstoff oxydiert worden war, ein Gehalt von 4 Mol% organisch gebundenem aktivem Sauerstoff gefunden. Wie eigene Versuche zeigen, spaltet Lithium/TPÄ tatsächlich THF sehr viel leichter als Natrium/TPÄ (siehe Versuch 16).

e. Durchführung der Dehalogenierung von SiCl₄ bei -78°C

Im Hinblick auf das Ausgangsproblem - Darstellung von Silicium bei möglichst tiefer Temperatur - war interessant, ob die Dehalogenierung von SiCl₄ auch mit Natrium/TPÄ/THF bei -78°C gelingt. Der Versuch (Versuch 14) zeigte, dass dies der Fall ist, wenn auch die Reaktion gegen Ende der Umsetzung nur noch recht langsam verläuft.

f. Durchführung der Dehalogenierung von SiCl₄ unter Lichtausschluss

Die Reaktion geht ohne weiteres auch im Dunkeln vonstatten (Versuch 15), was recht eindeutig beweist, dass die Lösung (entgegen E. MÜLLER³⁸⁾) nicht radikalisch wie atomares Natrium, sondern ionisch als Na⁺ und KW⁻ reagiert. Ausschlaggebend für den leichten Reaktionsverlauf ist wohl auch weniger das hohe Reduktionspotential des Überganges Na/Na⁺ (dieser Vorgang hat ja schon bei der Auflösung des Metalls stattgefunden), sondern die grössere Bildungswärme und Gitterenergie des NaCl im Vergleich zu SiCl₄ und verwandten Verbindungen. Genaue energetische Betrachtungen lassen sich nicht anstellen, da die Lösungsenthalpien für die Alkalimetall-Komplexlösungen bisher nicht bestimmt worden sind.

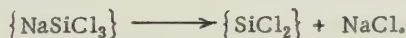
g. Zu den Zwischenprodukten der Dehalogenierung von SiCl_4

Zunächst liegt die Annahme nahe, dass die Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natriumlösungen über die Bildung höherer Chlorsilane (Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 usw.) verläuft. Doch bei der Darstellung des Siliciums fällt auf, dass schon durch Zugabe weniger Tropfen der Natriumlösung eine braune Festsubstanz gebildet wird.

Bei Versuch 16 wurde die Titration auf halbem Wege unterbrochen, um festzustellen, ob bei der Dehalogenierung von SiCl_4 überhaupt lösliche Zwischenprodukte entstehen. Dazu wurden alle löslichen Anteile durch Zentrifugieren und Auswaschen mit THF abgetrennt. Es zeigte sich, dass sich in der THF-Lösung nur restliches, noch nicht umgesetztes SiCl_4 befand, jedoch keine Verbindungen mit Si-Si-Bindungen vorhanden waren, denn bei Zusatz von Lauge wurde kein Wasserstoff freigesetzt. Der der zugegebenen Natriummenge entsprechende Wasserstoff wurde bei der Hydrolyse der THF-unlöslichen braunen Substanz erhalten; auch Si-Cl-Bindungen liessen sich in dieser nachweisen.

Die Ergebnisse des Versuches lassen sich zwar mit der Annahme erklären, dass die höheren Chlorsilane von der Natriumlösung schneller angegriffen werden als SiCl_4 , doch ist dafür kein rechter Grund einzusehen.

Vielleicht entstehen im Übergangszustand Alkalimetallsilyle wie NaSiCl_3 , die sofort weiter zerfallen:



Doch lassen sich über die Vorgänge bei der Dehalogenierung von SiCl_4 nur Vermutungen anstellen.

5. Variation des Alkalimetalls

a. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Lithium /Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran

Für die Reduktion selbst kann man sich von dem Ersatz von Natrium durch Lithium oder Kalium nicht viel Neues versprechen, es können allenfalls graduelle Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bestehen. Dagegen war wichtig festzustellen, wie sich die verschiedenen Alkalimetalle gegen THF verhalten, um für die gestellte Aufgabe das am besten geeignete auswählen zu können.

In der Art von Versuch 11 wurde SiCl_4 mit Lithium/TPÄ/THF umgesetzt. Dabei fiel auf, dass das Produkt bei Beendigung der Reaktion ausflockte und sich am Boden absetzte, während es sonst selbst nach mehrtägigem Stehen suspendiert blieb. Die alkalische Hydrolyse der Substanz zeigte dann auch, dass das THF in

ganz beträchtlichem Ausmass gespalten worden war, so dass das Produkt zu einem guten Teil Si-O-Bindungen enthielt. Die Analyse ergab nämlich nur 82.6% (Versuch 17) bzw. 83.1% (Versuch 17a) Wasserstoff.

b. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Kalium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran

Nach der Reduktion von SiCl_4 mit Kaliumlösung wurde ein H_A -Wert von 87.7% d.Th. gefunden (Versuch 18).

Danach nimmt die Aktivität gegenüber THF von Natrium über Kalium zu Lithium hin schnell zu. Die Verwendung von Lithium oder Kalium ist also weniger günstig als die von Natrium.

III. Eigenschaften und Reaktionen der neuen Form des Siliciums

1. Isolierung des Siliciums

Das Silicium, wie es nach Versuch 11 durch Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran dargestellt werden kann, bleibt in der Lösung suspendiert und setzt sich auch nach tagelangem Stehen nicht ab. Da es in überaus fein verteilter Form vorliegt, lässt es sich auch nicht durch Filtrieren von der Lösung abtrennen. Die Isolierung gelingt durch Zentrifugieren (Versuch 19), das Gemisch Silicium/ NaCl setzt sich dabei am Boden des Gefässes ab, so dass die darüberstehende Lösung abgegossen werden kann. Durch mehrmaliges Auswaschen mit reinstem THF wird alles TPÄ entfernt. Das noch anhaftende Lösungsmittel kann danach bei Raumtemperatur am HV fast vollständig (vgl. S. 31) abgepumpt werden. Man bekommt ein schwarzbraunes Pulver, das neben dem Silicium nur noch NaCl enthält. Die Beseitigung des letzteren ist bis jetzt nicht gelungen und scheint kaum möglich zu sein, da alle dafür geeigneten Lösungsmittel so polar sind, dass sie mit dem Silicium reagieren. Auch eine Schwere-trennung ist bisher nicht erreicht worden. Das NaCl stört jedoch im allgemeinen weder bei physikalischen noch bei chemischen Untersuchungen.

IR-Spektrum des Siliciums

Das Spektrum über den ganzen Bereich von 700 bis 3500 cm^{-1} zeigte nur eine einzige schwache Bande bei 1052 cm^{-1} , die der Si-O-Bindung zugeordnet werden kann. Nach den Ergebnissen der Versuche 12 und 13 sind rund 4% der Si-Valenzen mit OR-Gruppen besetzt; ausserdem war das Silicium bei der Aufnahme des IR-Spektrums ganz kurze Zeit mit Luft in Berührung.

Wegen der grossen Luftempfindlichkeit des Siliciums waren weitere physikalische Messungen noch nicht möglich.

2. Chemisches Verhalten des Siliciums

a. Verhalten des Siliciums gegen Luftsauerstoff

Wenn das Silicium an die Luft gebracht wird, beginnt es sogleich zu rauchen und verbrennt nach wenigen Augenblicken unter Aufglühen. Es bleibt eine gelbliche Substanz zurück, die mit Laugen keinen Wasserstoff mehr entwickelt, das Silicium wird also vollständig zu SiO_2 oxydiert (Versuch 19).

b. Reaktion des Siliciums mit Sauerstoff unter schonenden Bedingungen

Es war der Zweck dieses Versuches (Versuch 20) festzustellen, ob die Oxydation des Siliciums anders verläuft, wenn man sie unter möglichst schonenden Bedingungen durchführt, d.h. bei sehr kleiner Sauerstoffkonzentration und unter Vermeidung örtlicher Temperatursteigerung.

Dazu wurde das vom TPÄ befreite Silicium in THF suspendiert. Über die Suspension wurde ein langsamer Strom trockenen Sauerstoffs geleitet, so dass sich das THF stets mit Sauerstoff sättigen konnte. Das Silicium hellte sich anfangs schnell auf, doch nach etwa einer Stunde trat keine weitere sichtbare Veränderung ein, es hatte sich eine hellbraune, gallertartige Substanz gebildet. Es wurden drei Versuche durchgeführt, die nach 5, 15 bzw. 30 Stunden abgebrochen wurden, worauf die Oxydationszahl des Siliciums durch alkalische Hydrolyse des Reaktionsproduktes bestimmt wurde:

Zeit (Std.)	5	15	30
Oxydationszahl des Si	+1.73	+1.97	+2.04

Das Silicium wird demnach unter den Bedingungen dieses Versuches nur zu einer Zwischenstufe, nicht zu SiO_2 oxydiert. Zwar nimmt der Oxydationsgrad des Reaktionsproduktes bei längerer Einwirkung des Sauerstoffs noch etwas zu, doch ist der Unterschied zwischen den Oxydationszahlen des Siliciums nach 15- und nach 30stündiger Versuchsdauer äusserst gering. Das Ergebnis der Versuche lässt den Schluss zu, dass das Reaktionsprodukt eine stabile Zwischenstufe darstellt, bei der die Reaktion unter den gewählten Bedingungen stehen bleibt.

In der gebildeten Verbindung besitzt das Silicium die Oxydationszahl +2; die Summenformel könnte also $(\text{SiO})_x$ sein mit einer aus Siliciumketten (vgl. S. 32 ff.) bestehenden Struktur, bei der jede Siliciumkette über Sauerstoffatome räumlich mit zwei anderen Siliciumketten verknüpft ist. Eine solche Anordnung entspricht einem SiO_2 -Gitter, in dem jede zweite Si-O-Si-Bindung durch eine Si-Si-Bindung ersetzt ist.

c. Reaktion des Siliciums mit Brom

Da das trockene Silicium bei RT. mit Brom unter Feuererscheinung reagiert, wurde es in THF suspendiert und bei -78°C mit einem Überschuss an Brom versetzt (Versuch 21). Fast augenblicklich bildete sich eine klare, bromfarbene Lösung, es waren somit THF-lösliche Siliciumbromide entstanden. Alle Siliciumbromide ausser SiBr_4 sind im HV bei Zimmertemperatur noch nicht flüchtig, so dass letzteres leicht abgetrennt werden kann. Deshalb wurden alle flüchtigen Verbindungen (neben SiBr_4 also THF und überschüssiges Brom) abkondensiert, nachdem sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt hatte; das Brom wurde mit Quecksilber beseitigt (Bildung von Hg_2Br_2 , mit Siliciumbromiden reagiert Quecksilber nicht). Da die quantitative Trennung der geringen Menge SiBr_4 vom THF durch Destillation nicht möglich war, wurde das SiBr_4 als ätherunlösliche Pyridin-Additionsverbindung gefällt, die die Formel $\text{SiBr}_4 \cdot 2 \text{Py}$ besitzt ³⁹). Die Verbindung wurde durch ihren Bromidgehalt charakterisiert. Im Rückstand befand sich neben TPÄ und NaCl nur Si_2Br_6 , wie der Wasserstoff- und der Bromidwert zeigten. Insgesamt wurden erhalten:

$$1.51 \text{ mMol SiBr}_4 = 1.51 \text{ mMol Si}$$

$$0.35 \text{ mMol Si}_2\text{Br}_6 = 0.70 \text{ mMol Si}$$

$$\text{Zusammen} \quad 2.21 \text{ mMol Si.}$$

Die Einwaage für den Versuch betrug 2.29 mMol SiCl_4 , entsprechend 2.29 mMol Si . Bei der Bromierung des Siliciums unter den angegebenen Bedingungen entstanden also nur SiBr_4 und Si_2Br_6 , etwa im Molverhältnis 4:1.

d. Reaktion des Siliciums mit Wasser, Methanol und Äthanol

Bei der Einwirkung von Wasser, abs. Methanol oder abs. Äthanol (Versuch 22) auf das Silicium wird dieses sofort unter Wasserstoffentwicklung quantitativ zur Oxydationsstufe der Kieselsäure hydrolysiert, genau wie von Laugen, wenn auch nicht so stürmisch. Für die quantitative Hydrolyse des Siliciums reicht demnach schon eine sehr geringe Hydroxylionen-Konzentration aus.

e. Reaktion des Siliciums mit wässriger und äthanolischer Säure

Wenn man wässrige Salzsäure zu dem Silicium gibt, erhält man eine orange-farbene, amorphe Substanz, deren Farbe sich schnell nach Gelb aufhellt. Bei dieser Reaktion entsteht etwas Wasserstoff, doch erst bei alkalischer Hydrolyse der Verbindung wird der grösste Teil des Wasserstoffs freigesetzt; die Gesamtmenge

entspricht der, die bei direkter Hydrolyse des Siliciums erhalten wird. Da diese Reaktion für Silicium völlig neuartig ist und ihr im Hinblick auf die ursprüngliche Fragestellung zu Beginn der Arbeit besondere Bedeutung zukommt, wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, einerseits, um zu zeigen, dass es sich ganz allgemein um eine charakteristische Reaktion der neuen Siliciumform mit Säuren handelt, andererseits, um die günstigsten Bedingungen für die Anlagerungsreaktion festzulegen. Dass man es mit einer Anlagerungsreaktion zu tun hat, geht daraus hervor, dass sich die Oxydationsstufe des Siliciums bei der Reaktion nicht ändert; jeder neu gebildeten Si-O-Bindung muss daher eine Si-H-Bindung gegenüberstehen. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Versuch	verwendete Säure	Reaktionsbedingungen	H ₂ sauer (%)	H ₂ alk. (%)	H ₂ insges. (%)	Farbe d. Reakt.-prod.
23	konz. HCl/H ₂ O	RT, Licht	20.5	70.7	91.2	gelb
24	2n HCl/H ₂ O	RT, Licht	13.9	79.0	92.9	"
25	2n HCl/H ₂ O	0°C, dkl.	3.40	92.6	96.0	"
26	0.5n HCl/H ₂ O	0°C, dkl.	15.3	80.5	95.8	"
27	3n HCl/C ₂ H ₅ OH	0°C, dkl.	4.65	90.3	94.95	orange
28	2n H ₂ SO ₄ /H ₂ O	RT, Licht	8.6	84.6	93.2	gelb

Die Wasserstoffentwicklung bei der Einwirkung von Säuren hört auch nach längerer Zeit nicht ganz auf. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde deshalb bei den aufgeführten Versuchen stets nach einer Stunde mit KOH/CH₃OH hydrolysiert und die Verbindung dadurch der weiteren Einwirkung der Säure entzogen.

Schon aus der Tatsache, dass die Wasserstoffentwicklung länger anhält, lässt sich schliessen, dass es sich weniger um eine Nebenreaktion neben der Bildung der Anlagerungsverbindung handelt, als um eine Reaktion dieses Reaktionsproduktes. In erster Linie kommt dabei eine Oxydation der bei der Wasseranlagerung an das Silicium entstandenen Si-H-Gruppen in Frage. Bei Verwendung von Salzsäure würde es sich um eine Chlorierung durch HCl nach



handeln, wie sie auch bei der Darstellung von Siloxen beobachtet wird⁴⁰⁾. Die Chlorierungsreaktion müsste sich sowohl durch Verminderung der HCl-Konzentration, wie durch Arbeiten bei tieferer Temperatur und im Dunkeln zurückdrängen lassen. Das ist nun tatsächlich der Fall, wie die Versuchsergebnisse zeigen

(Versuche 23, 24, 25). Bei weiterer Erniedrigung der HCl-Konzentration steigt der Wasserstoffwert allerdings wieder an (Versuch 26). Vielleicht findet hier wegen der geringeren H^+ -Ionenkonzentration schon zum Teil Hydrolyse des Siliciums wie im neutralen oder alkalischen Gebiet statt. Dafür spricht auch, dass bei längerer Einwirkung der 0.5n Salzsäure die Wasserstoffmenge kaum mehr zunimmt, fast die gesamte Menge wird also während der Bildung der Anlagerungsverbindung frei.

Der Ersatz des Wassers gegen Äthanol bringt keine grundsätzliche Änderung, in diesem Fall wird das Äthanol an das Silicium angelagert (Versuch 27). An die Stelle von Salzsäure kann Schwefelsäure treten, entscheidend ist also nur der p_H -Bereich (Versuch 28).

α . Anlagerung von Wasser an das Silicium zu $(HSiOH)_x$

Die folgenden Versuche dienten der Isolierung sowie der Formelbestimmung der Anlagerungsverbindung.

Für die Darstellung der Verbindung (Versuch 29) wurden die Bedingungen des Versuches 25 gewählt, bei denen die Chlorierung des Reaktionsproduktes fast ganz unterbleibt. Durch Zentrifugieren, mehrmaliges Waschen mit verd. Salzsäure, zuletzt mit alkoholischer Salzsäure, und Abpumpen des Flüchtigen wurde die reine Verbindung erhalten. Sie stellt ein hellgelbes, lockeres Pulver dar, das sich an der Luft nicht merklich verändert und mit Wasser kaum reagiert. Die Substanz enthält kein Chlor, was verständlich ist, da Si-Cl-Bindungen in wässrigem Milieu nicht beständig sind, sondern hydrolysiert werden.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt die Anwesenheit von Si-O-, Si-H- und O-H-Bindungen.

Es galt nun zu entscheiden, wieviel Mol H_2O auf 1 Mol Silicium die Verbindung enthält. Im wesentlichen bieten sich nämlich zwei Reaktionsmöglichkeiten:

1. Anlagerung von 1 Mol Wasser an das Silicium zu $(HSiOH)_x$ (Si : H_2O = 1 : 1), eventuell mit nachfolgender Wasserabspaltung zwischen den Si-OH-Gruppen zu $(H_2Si_2O)_x$ (Si : H_2O = 1 : 0.5).
2. Anlagerung von 2 Mol Wasser an das Silicium zu $H_2Si(OH)_2$ (Si : H_2O = 1 : 2), die Kondensation unter Wasseraustritt würde in diesem Falle zu $(H_2SiO)_x$ (Si : H_2O = 1 : 1) führen.

Wichtige Aufschlüsse über das, was tatsächlich stattfindet, gab die Bestimmung des jeweiligen Gewichtes der Anlagerungsverbindung. Die Ergebnisse (alle in mg) sehen folgendermassen aus:

Versuch	SiCl ₄	Si	berechnet für		H ₂ Si(OH) ₂	gefunden
			(H ₂ Si ₂ O) _x	(HSiOH) _x oder (H ₂ SiO) _x		
29	394.5	64.9	85.8	106.7	148.5	102.1
29a	373.6	61.6	81.4	101.2	140.8	98.1
29b	380.1	62.7	82.9	103.0	143.2	100.4

Die gefundenen Werte entsprechen dem Verhältnis Si : H₂O = 1 : 1 (genau 1 : 0.95 bis 1 : 0.97). Die Tatsache, dass die erhaltenen Auswaagen sogar etwas niedriger liegen, deutet darauf hin, dass der erste Weg beschritten wird, dass also (HSiOH)_x entsteht und anschliessend einige, räumlich zueinander günstig gelegene Si-OH-Gruppen unter Wasserabspaltung kondensieren. Auch die Anwesenheit von O-H-Banden im IR-Spektrum der Verbindung deutet auf (HSiOH)_x hin.

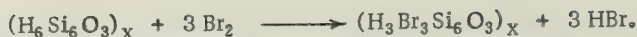
Zur endgültigen Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln (HSiOH)_x und (H₂SiO)_x wurde versucht, den direkt an Silicium gebundenen Wasserstoff quantitativ zu bestimmen. Während bei (H₂SiO)_x auf ein Siliciumatom zwei Wasserstoffatome kommen, ist bei (HSiOH)_x nur eines an das Silicium gebunden.

Die Bestimmung wurde durch Einwirkung von Halogenen auf die Verbindung durchgeführt. An Silicium gebundener Wasserstoff wird im allgemeinen glatt durch Halogene substituiert, wobei gleichzeitig Halogenwasserstoff entsteht:

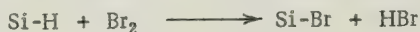


Letzterer kann dann leicht quantitativ erfasst werden.

Da die isolierte Anlagerungsverbindung mit elementarem Brom unter Feuererscheinung reagiert, wurde die Bromierung in CCl₄ vorgenommen (Versuch 29a). Eine sichtbare Veränderung an der Verbindung trat dabei nicht ein. Nach drei Stunden wurden alle flüchtigen Anteile, das sind Br₂, CCl₄ und HBr, abkondensiert, der Bromüberschuss wurde mit Quecksilber beseitigt und danach der im CCl₄ enthaltene Bromwasserstoff durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Es ergab sich ein Verhältnis Si : H = 1 : 0.54. Das bei einem Nebenversuch aufgenommene IR-Spektrum der bromierten Substanz zeigte allerdings, dass auch nach der Einwirkung von Brom auf die Anlagerungsverbindung unter den geschilderten Bedingungen in dieser noch Si-H-Bindungen vorhanden waren. Das Ergebnis erinnert an die Reaktionsweise des Siloxens; auch dieses wird in CCl₄ nur zur Hälfte bromiert¹¹⁾:



Der Bromidgehalt im Rückstand war etwas höher als der erhaltene HBr-Wert. Es hatte also nicht nur eine (unvollständige) Substitution der H-Atome nach



stattgefunden, sondern daneben auch eine Bromierung der Si-Si-Ketten. Dabei kann es sich um eine Spaltung von Si-Si-Bindungen, aber auch nur um eine Bromierung endständiger Si-Atome handeln:



Im folgenden Versuch (Versuch 29b) wurde an Stelle von Brom Chlor verwendet, von dem zu hoffen war, dass es auf Grund seiner stärkeren Oxydationskraft mit den Si-H-Gruppen quantitativ reagieren würde. Die Chlorierung wurde wie die Bromierung durchgeführt. Aus dem gefundenen HCl-Wert ergibt sich ein Verhältnis Si : H = 1 : 0.91. Da jedoch der bei der Darstellung der Anlagerungsverbindung freiwerdende Wasserstoff aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls durch Oxydation von Si-H-Bindungen entsteht (s.S. 25 f.), ergibt sich insgesamt ein Verhältnis Si : H = 1 : 0.95. Das IR-Spektrum des Chlorierungsproduktes wies zwar neben den Si-O- und O-H-Banden jetzt eine Si-Cl-Bande, aber keine Si-H-Bande mehr auf, die Chlorierung war demnach quantitativ verlaufen. Die Si-Si-Ketten wurden durch das Chlor ebenfalls viel stärker angegriffen als durch Brom, allerdings nicht vollständig chloriert, wie sich aus dem Chloridgehalt und dem H_A -Wert des Chlorierungsproduktes ergibt.

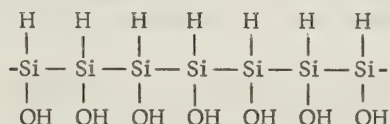
Für diesen wie den vorigen Versuch (Versuch 29a) lässt sich durch Umrechnung aller erhaltenen Analysenergebnisse auf die entsprechenden Wasserstoffmengen zur Kontrolle eine Gesamtbilanz aufstellen. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung mit dem bei direkter Hydrolyse der Verbindung gefundenen Wasserstoffwert von 96.0% d.Th. (Versuch 25) sehr gut; bei Versuch 29a ergeben sich 94.0%, bei Versuch 29b 95.1%. Die Abweichung von 100% ist auf die an das Silicium gebundenen OR-Gruppen zurückzuführen (THF-Spaltung bei der Darstellung des Siliciums, s.S. 18 f.).

Es ist zwar wahrscheinlich, dass diese OR-Gruppen bei der Bildung der Anlagerungsverbindung gegen OH-Gruppen ausgetauscht werden, der H_A -Wert der Substanz jedoch ist dadurch stets um 4 bis 5% zu niedrig.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die Anlagerungsverbindung die Formel $(HSiOH)_x$ als gesichert angesehen werden kann. Dafür spricht sowohl

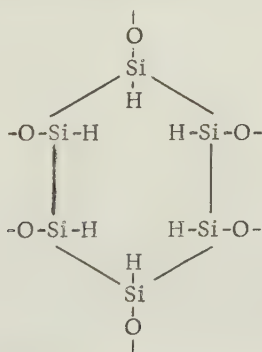
das Verhältnis $\text{Si} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.96$, wie das Verhältnis $\text{Si} : \text{H} = 1 : 0.95$ für den an Silicium gebundenen Wasserstoff, ausserdem auch das Auftreten der O-H-Banden im IR-Spektrum der Anlagerungsverbindung, die bei $(\text{H}_2\text{SiO})_x$ fehlen müssten. Eine quantitative Kondensation der Si-OH-Gruppen bei Raumtemperatur ist bei einem hochpolymeren "Polysilanol" schon aus räumlichen Gründen sehr unwahrscheinlich.

Die Struktur der Verbindung hat man sich wohl als verschieden lange Si-Si-Ketten oder -Ringe mit einem H-Atom und einer OH-Gruppe an jedem Siliciumatom, also als ein OH-Derivat des Polysilens $(\text{SiH}_2)_x$ vorzustellen:



Es handelt sich somit um ein echtes "Siliciumhydrat", da es aus Wasser und Silicium dargestellt werden kann, im Gegensatz zu den "Kohlenhydraten", die ihren Namen nur ihrer formalen Zusammensetzung $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ verdanken.

Bemerkenswert ist die relativ grosse Beständigkeit der Verbindung gegen Sauerstoff und gegen Wasser. Sie hat kaum Ähnlichkeit mit Siloxen, was dafür spricht, dass dessen Eigenschaften wirklich der Silicium-Sechsringstruktur zuzuschreiben sind, die von H. KAUTSKY so formuliert wird ⁴¹⁾:



Das Siloxen besteht danach aus untereinander durch Sauerstoffatome verbrückten Silicium-Sechsringen mit einem H-Atom an jedem Si-Atom. OH-Gruppen sind nicht vorhanden.

β. Anlagerung von Äthanol an das Silicium zu $(\text{HSiOC}_2\text{H}_5)_x$

Bei Verwendung äthanolischer statt wässriger Salzsäure verläuft die Reaktion mit dem Silicium analog (Versuch 27). Die entstandene Anlagerungsverbindung wurde wie das $(\text{HSiOH})_x$ isoliert, allerdings hier im Gemisch mit NaCl, da die Anwendung von Wasser vermieden wurde, um einen möglichen Austausch von OR- gegen OH-Gruppen auszuschliessen (Versuch 30). Die Verbindung ist hellorange gefärbt, verhält sich aber sonst wie das $(\text{HSiOH})_x$. Das IR-Spektrum zeigte wie zu erwarten die Banden für die Si-H-, die Si-O- sowie die C-H-Bindung.

Die gefundene Gewichtszunahme bei der Anlagerungsreaktion betrug 110.4 mg (SiCl_4 -Einwaage 2.29 mMol).

Berechnet für	$(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O})_x$	$(\text{H}_2\text{SiO})_x$	$(\text{HSiOC}_2\text{H}_5)_x$	$\text{H}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
(mg)	20.6	41.2	106.2	212.4

Das Ergebnis weist bereits auf die Formel $(\text{HSiOC}_2\text{H}_5)_x$ hin. Eine Ätherabspaltung zwischen OR-Gruppen unter Bildung von $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O})_x$ oder $(\text{H}_2\text{SiO})_x$ ist auch äusserst unwahrscheinlich; es ist bisher nur über zwei Fälle dieser Art berichtet worden ^{42, 43}).

Zur Bestätigung wurde wiederum der Gehalt an Si-H-Bindungen durch Chlorierung bestimmt (Versuch 30a). Es ergab sich ein Verhältnis Si : H = 1 : 0.93 (einschliesslich des bei der Darstellung der Anlagerungsverbindung erhaltenen Wasserstoffs).

Damit hat sich die Formel $(\text{HSiOC}_2\text{H}_5)_x$ ebenfalls als die richtige erwiesen.

f. Verhalten des Siliciums gegen Chlorwasserstoff

Wie die vorhergehenden Resultate zeigen, gelingt die Anlagerung von Wasser oder Äthanol an das Silicium leicht, wenn H^+ -Ionen anwesend sind. Es liegt nun verhältnismässig nahe, diese Reaktion auch mit anderen Partnern zu probieren. Es kommen hierzu vor allem stark polare Verbindungen in Frage.

Als erstes wurde die Umsetzung des Siliciums mit Chlorwasserstoff versucht (Versuch 31). Das Silicium wurde zunächst bei -100°C in flüssigem HCl suspendiert und stand dann noch über Nacht bei RT unter HCl-Dampfdruck. Es entstand eine dunkelorange gefärbte Substanz, die sich an der Luft nicht mehr entzündete, ausserdem wurde bei der Reaktion etwas Wasserstoff ($0.12 \text{ mMol} = 2.5\% \text{ d.Th.}$) freigesetzt. Der restliche, der eingesetzten Siliciummenge entsprechende

Wasserstoff wurde bei der alkalischen Hydrolyse der Substanz erhalten. Die Chloridbestimmung im Rückstand ergab, dass nur 0.94 mMol Chlorid an das Silicium (2.36 mMol) gebunden waren.

Wahrscheinlich ist die Wasserstoffentwicklung während der Reaktion auf die Chlorierung von Si-H-Bindungen zurückzuführen (vgl. S. 25f.). Es wurden demnach also nur $0.94 - 0.12 = 0.82$ mMol HCl angelagert, das ergibt ein Molverhältnis $\text{Si} : \text{HCl} = 1 : 0.35$. Dabei muss betont werden, dass bei Parallelversuchen recht unterschiedliche Werte erhalten wurden, das Verhältnis $\text{Si} : \text{HCl}$ schwankte zwischen $1 : 0.28$ und $1 : 0.44$. Es ist jedoch deutlich, dass eine stöchiometrische Reaktion nicht eintritt. Es überrascht dabei aber, dass sich die Eigenschaften des Reaktionsproduktes trotzdem so auffallend von denen des Siliciums unterscheiden.

g. Verhalten des Siliciums gegen Methyljodid

Auch Methyljodid wird an das Silicium nur zu einem geringen Teil angelagert ($\text{Si} : \text{CH}_3\text{J} = 1 : 0.43$), die Versuchsergebnisse sind ebenfalls nicht exakt reproduzierbar (Versuch 32). Die entstandene Substanz besitzt wie das Reaktionsprodukt der Umsetzung mit HCl nicht mehr die grosse Reaktionsfähigkeit, die das Silicium auszeichnet, vielleicht deshalb, weil die freie Oberfläche mit Methyljodid besetzt ist. Es ist verständlich, dass durch Wasser keine Hydrolyse der Si-Si-Bindungen eintritt, da durch die Hydrolyse der Si-J-Bindungen saure Reaktion bewirkt wird.

h. Thermische Behandlung des Siliciums

Das Silicium wurde längere Zeit auf 600°C erhitzt (Versuch 33), um festzustellen, wieviel Lösungsmittel noch daran haftet, nachdem es durch Abpumpen am HV bei Zimmertemperatur getrocknet worden ist. Ausserdem sollte untersucht werden, ob sich die Reaktionsfähigkeit des Siliciums durch die thermische Behandlung ändert.

Neben Spuren unkondensierbarer Gase (wohl Stickstoff) wurden bei einer Einwaage von 2.35 mMol Silicium 0.31 mMol THF erhalten. Ein stöchiometrischer Zusammenhang ist nicht zu erkennen, es handelt sich offenbar um Lösungsmittel, das an der Oberfläche adsorbiert oder in den grösseren Teilchen, die sich beim Trocknen bilden, eingeschlossen war und bei RT nicht abgepumpt werden konnte.

Das Silicium sah nach der Temperung unverändert aus, an der Luft entzündete es sich sofort, auch mit Brom reagierte es noch bei RT. Durch $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ wurde es erst beim Kochen hydrolysiert, von Wasser, Methanol und Äthanol wurde es bei RT nicht mehr angegriffen. Auch mit 2n wässriger Salzsäure trat keine Reaktion mehr ein, das Silicium blieb völlig unverändert.

Es liegt nahe anzunehmen, dass die grosse Oberfläche des Siliciums auch beim Tempern im wesentlichen erhalten bleibt, während sich der Bindungszustand des Siliciums bei höheren Temperaturen in den des normalen 3D-Siliciums umwandelt.

3. Versuch einer Deutung der Reaktionen des Siliciums

Die heftige Reaktion mit Luftsauerstoff sowie die schon bei -78°C glatt verlaufende Bromierung des Siliciums lässt sich mit seiner grossen Oberfläche erklären; diese beiden Reaktionen können auch mit gewöhnlichem Silicium durchgeführt werden, nur sind dann wesentlich höhere Temperaturen notwendig. Es sieht auch so aus, als ob sich die Grösse der Oberfläche durch Erhitzen auf 600°C nicht wesentlich verkleinert.

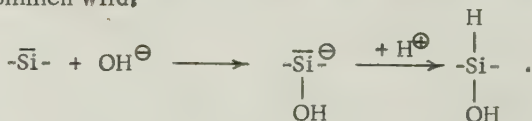
Für die Anlagerungsreaktionen aber kann die grosse Oberfläche keine Erklärung bieten, es muss tatsächlich eine neue Form des Siliciums mit besonderem Bindungszustand vorliegen. Wenn man annimmt, dass sich an jedem Siliciumatom zwei gepaarte Elektronen befinden (vgl. S. 3f.), resultiert ein Silicium, das in unverzweigten Ketten oder Ringen vorliegen müsste:



Auf Grund des einsamen Elektronenpaares und der Elektronenlücke muss es gleichzeitig Donor- und Acceptoreigenschaften besitzen, erstere allerdings erst nach geeigneter Anregung; im Grundzustand muss das Elektronenpaar inert sein (latentes Bindevermögen wie bei den zweiwertigen Zinn- und Bleiverbindungen), denn bei Vorhandensein von Donor- und Acceptoreigenschaften nebeneinander würde das Silicium durch Selbstkoordination wiederum vierbindig.

Mit dieser Vorstellung lassen sich die beobachteten Reaktionen tatsächlich zwanglos deuten.

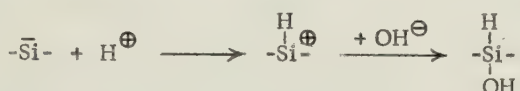
Bei der Einwirkung von Laugen (oder Wasser, Methanol, Äthanol), d.h. allgemein von Hydroxyl-Ionen, ist der erste Schritt wohl das Einschieben eines OH^- -Ions in die Lücke des Siliciums mit nachfolgender Aufnahme eines Protons, das dem Wasser entnommen wird:



Über die Anlagerung weiterer OH^- -Ionen unter Schalenaufweitung am Silicium (pentavalenter Übergangszustand) werden die Si-H- und Si-Si-Bindungen schrittweise in Si-O-Bindungen übergeführt.

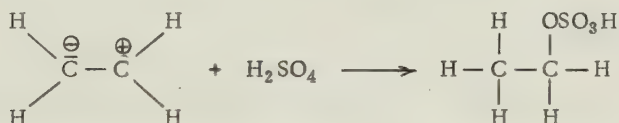
Da 3D-Silicium ebenfalls zur Schalenauflösung befähigt ist, ist auch dieses alkalisch hydrolysiert.

Bei Zugabe von Säuren reagiert die neue Form des Siliciums als Donor, wobei das inerte Elektronenpaar "angehoben" werden muss:



Eine Schalenauflösung durch OH^- -Ionen kann nicht mehr stattfinden, da im Säuren fast keine vorhanden sind, die Reaktion bleibt deshalb auf dieser Stufe stehen. Eine solche Anlagerungsreaktion ist nur einem Silicium mit inertem Elektronenpaar möglich, 3D-Silicium reagiert daher nicht mit Säuren.

Es drängt sich dabei der Vergleich mit der ebenfalls anlagerungsfähigen C-C-Doppelbindung auf. Die Anlagerung von Schwefelsäure an das Äthylen verläuft vollkommen analog der durch H^+ -Ionen katalysierten Wasseranlagerung an das Silicium:



Da eine Si-Si-Doppelbindung nicht möglich ist, haben wir beim Silicium Donor- und Acceptor-eigenschaften (= Anlagerungsvermögen) an einem Zentrum. Der 1,2-Addition beim Äthylen entspricht eine 1,1-Addition beim Silicium.

Auch die partielle Oxydation der neuen Form des Siliciums kann man als Eintreten des Sauerstoffs in die Lücke des Siliciums formulieren:



Es ist verständlich, dass die Reaktion bei direkter Sauerstoffeinwirkung, also an der Luft, wegen der grossen Wärmetönung der Umsetzung (52,1 kcal pro Si-O-Bindung ⁴⁷⁾) unter Aufspaltung der Si-Si-Ketten zu SiO_2 führt. Nur bei sehr kleiner Sauerstoffkonzentration und guter Ableitung der Reaktionswärme lässt sich die Sauerstoffanlagerung verwirklichen. Auch diese Reaktion ist eine Eigentümlichkeit des anlagerungsfähigen Siliciums.

Die Frage, warum HCl und CH_3J mit dem Silicium keine stöchiometrische Anlagerungsverbindung bilden, lässt sich schwer beantworten. Es mag sein, dass

die grosse Tendenz zur Bildung von Si-O-Bindungen die Anlagerung von Wasser, Äthanol und Sauerstoff begünstigt. Möglich ist aber auch, dass HCl und CH₃J die Anhebung des inerten Elektronenpaares katalysieren, so dass ein Übergang in den Zustand des 3D-Siliciums stattfindet, bevor die Anlagerung zustande kommt. Die an das Silicium gebundene Menge HCl bzw. CH₃J könnte dafür sprechen, dass die Anlagerung und die Si-Si-Verknüpfung hier Konkurrenzreaktionen sind.

Beim Tempern des Siliciums auf 600°C bleibt zwar noch immer eine grosse Oberfläche erhalten, das einsame Elektronenpaar jedoch wird angehoben, wobei sich wohl zum Teil Si-Si-Bindungen bilden; es entsteht so ein amorphes 3D-Silicium mit ungewöhnlich grosser Oberfläche, das aber die typischen Eigenschaften des anlagerungsfähigen Siliciums naturgemäss nicht mehr zeigt.

IV. Versuche zur Reduktion anderer Siliciumverbindungen

1. Einwirkung von Natrium /Tetraphenyläthylen /Tetrahydrofuran auf Si₂Cl₆

Die Reduktion von Si₂Cl₆ mit Natrium /TPÄ / THF (Versuch 34) verlief genau so wie die von SiCl₄. Auch die Analyse lieferte etwa den gleichen Wert, nämlich 94.5% Wasserstoff.

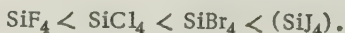
2. Einwirkung von Natrium /Tetraphenyläthylen /Tetrahydrofuran auf SiBr₄

Bei der Umsetzung von SiBr₄ mit Natrium /TPÄ / THF (Versuch 35) wurde statt der braunen, fein verteilten Substanz, die bei den bisherigen Versuchen entstanden war, ein gelber, käsiger Niederschlag gebildet. Der Natriumverbrauch entsprach genau der eingesetzten Bromid-Menge, doch bei der Hydrolyse wurden nur 34.8% der zu erwartenden Wasserstoffmenge freigesetzt.

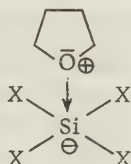
Das Ergebnis lässt sich nur so deuten, dass das SiBr₄ unter Ätherspaltung mit dem THF reagiert hat. Das gelbe Reaktionsprodukt ist als ein über Si-Si-Bindungen verknüpfter, hochpolymerer Kieseisäureester anzusprechen.

Um die Annahme, dass SiBr₄ auf THF derart spaltend wirkt, auch experimentell zu beweisen, wurde ein Versuch (Versuch 35a) analog Versuch 12 gemacht, dessen Ergebnis erwartungsgemäss zeigte, dass nach ca. 2 Stunden über 60% des Bromids schon nicht mehr am Silicium, sondern am Kohlenstoff sitzen.

Es lässt sich folgende Reihe zunehmender Aktivität gegenüber THF aufstellen:



Alle Halogenide reagieren dabei wahrscheinlich primär unter Schalenaufweitung des Siliciums zu einem pentavalenten Zwischenzustand:



Es ist einleuchtend, dass die Stabilität dieses Komplexes einerseits aus sterischen Gründen mit zunehmender Grösse von X und andererseits mit abnehmender Festigkeit der Bindung Si-X, also jeweils von F zu J, schnell geringer wird, Während SiF_4 stabile Ätherate bildet, lässt sich ein Tetrahydrofuranat des SiCl_4 schon nicht mehr nachweisen⁴⁴). Statt dessen entstehen bei letzterem und erst recht bei SiBr_4 unter Austausch des Halogens gegen Sauerstoff (grössere Affinität!) Ätherspaltungsprodukte.

3. Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf $(\text{SiBr}_2)_x$

Wegen der z.Z. noch umstrittenen Struktur des Siliciumdibromids $(\text{SiBr}_2)_x$ schien es interessant, diese Verbindung mit Hilfe der Natrium-Komplexlösung zu reduzieren und die Eigenschaften des so gewonnenen Produktes mit denen zu vergleichen, die das aus SiCl_4 dargestellte Silicium besitzt.

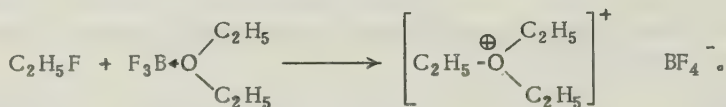
Die Dehalogenierung des $(\text{SiBr}_2)_x$ (Versuch 36) verlief quantitativ (98.3% des berechneten Natrium-Verbrauchs), es entstand dabei ein dunkelbraunes Produkt, das äusserlich dem Silicium aus SiCl_4 glich. Die alkalische Hydrolyse jedoch ergab nur 63.7% des für Silicium berechneten Wasserstoffs.

Dieses Ergebnis spricht dafür, dass auch $(\text{SiBr}_2)_x$ THF spaltet, genau wie SiBr_4 (vgl. S. 34). Zum Beweis wurde ein Ansatz ähnlich Versuch 12 (Versuch 36a) gemacht: Zu 2.78 mMol $(\text{SiBr}_2)_x$, die in 3 ml Benzol gelöst waren, wurden 20 ml (= 246 mMol) THF gegeben. Überraschenderweise polymerisierte das gesamte Gemisch unter leichter Erwärmung innerhalb von 20 Minuten zu einem gelben, durchsichtigen Glas. Neben sehr wenig THF konnte fast die gesamte Menge des eingesetzten Benzols durch Abpumpen im HV zurückgewonnen werden. Im Polymerisat liess sich kein wasserlösliches Bromid mehr nachweisen; das gesamte ursprünglich an das Silicium gebundene Brom ist also an den Kohlenstoff des THF gewandert.

Mit der Ätherspaltung allein lässt sich jedoch die Polymerisation des THF nicht erklären, selbst dann nicht, wenn man die Möglichkeit berücksichtigt, dass eine Verknüpfung der Si-Atome untereinander stattgefunden haben kann;

gegenüber Heteroatomen sind die freien Si-Valenzen nicht betätigt worden, wie der H_A -Wert des Polymerisats von 90% d.Th. beweist (Versuch 36b).

Schon die Mengenverhältnisse (2,78 mMol $(SiBr_2)_x$ auf 246 mMol THF, also ein Molverhältnis von etwa 1 : 90) zeigen, dass es sich um eine durch $(SiBr_2)_x$ katalysierte Polymerisation des THF handelt. Der Mechanismus solcher Reaktionen ist von H. MEERWEIN et al. ⁴⁵⁾ eingehend untersucht und beschrieben worden. Danach gelingt die Auslösung der Polymerisation in allen Fällen durch Bildung eines Oxonium-Ions unter Anlagerung eines Kations an das Sauerstoff-Atom des THF, wobei gleichzeitig ein hinreichend stabiles komplexes Anion vorhanden sein muss; je stabiler dieses Anion ist, um so grösser wird die Kettenlänge. Als Kation-Bildner werden besonders die Oxoniumsalze aliphatischer Äther, aber auch des THF selbst, verwendet, z.B.:



Notwendig ist also neben einem Äther ein Alkylhalogenid und ein anorganisches Halogenid mit der Fähigkeit zur Bildung von komplexen Anionen, d.h. mit Acceptor-Eigenschaften, wie $AlCl_3$, BF_3 , $FeCl_3$, $SnCl_4$ oder andere.

Im vorliegenden Falle dient als Äther das THF selbst, ein Alkylhalogenid entsteht bei der Spaltung des THF durch das $(SiBr_2)_x$:



Schliesslich ist man gezwungen anzunehmen, dass $(SiBr_2)_x$ in der Lage ist, durch Anlagerung von Br^- komplexe Anionen zu bilden, da die Polymerisation des THF anders nicht erklärt werden kann.

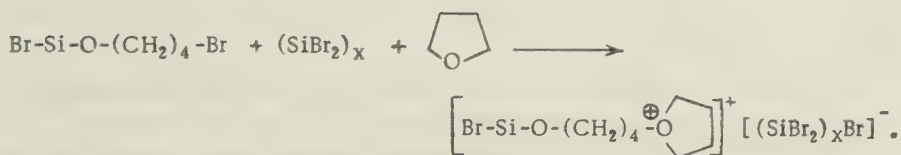
Über die Struktur dieser Anionen kann noch keine Aussage gemacht werden, doch ist damit immerhin bewiesen, dass $(SiBr_2)_x$ Acceptor-Eigenschaften hat, im Gegensatz zu $SiBr_4$ (bei dem eine THF-Polymerisation nicht beobachtet wurde und auch nicht zu erwarten ist) und dessen höheren Homologen. $(SiBr_2)_x$ ist also nicht das Endglied der Reihe Si_nBr_{2n+2} , wie M. SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN ⁴²⁾, die diese Verbindung erstmals darstellten, geglaubt haben. Vielmehr dürfte hier-nach $(SiBr_2)_x$ die von O. STECHER ⁴⁶⁾ vorgeschlagene, koordinations-polymere Struktur besitzen.

Die Polymerisation des THF durch $(SiBr_2)_x$ lässt sich folgendermassen formulieren:

1. Ätherspaltung (Bildung des Alkylhalogenids):



2. Bildung des Oxoniumsalzes:



Das gebildete Oxonium-Ion kann mit dem Sauerstoff-Atom eines weiteren THF-Ringes zu einem neuen, um ein $\text{-O-(CH}_2)_4\text{-}$ Glied verlängerten Oxonium-Ion reagieren, d.h.

3. Polymerisation:

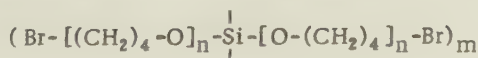


Das Oxonium-Ion kann aber auch mit dem Bromid-Ion eines komplexen Anions zusammentreten, also

4. Kettenabbruch:



Dabei wird in beiden Fällen der THF-Ring aufgespalten. Als Endprodukt wird eine linear-polymerische Molekel der allgemeinen Struktur



gebildet, wobei noch eine Verknüpfung der Si-Atome untereinander möglich ist.

Bei der geschilderten Reaktion des $(\text{SiBr}_2)_x$ mit THF handelt es sich um den ersten Fall, dass ein Nichtmetall-Halogenid allein zur katalytischen Polymerisation des THF ausreicht und dabei selbst in das Polymerisat eingebaut wird. Dadurch wird im Gegensatz zu den bisher bekannten Methoden, bei denen ein rein organisches Polymerisat entsteht, eine siliciumhaltige Verbindung gebildet.

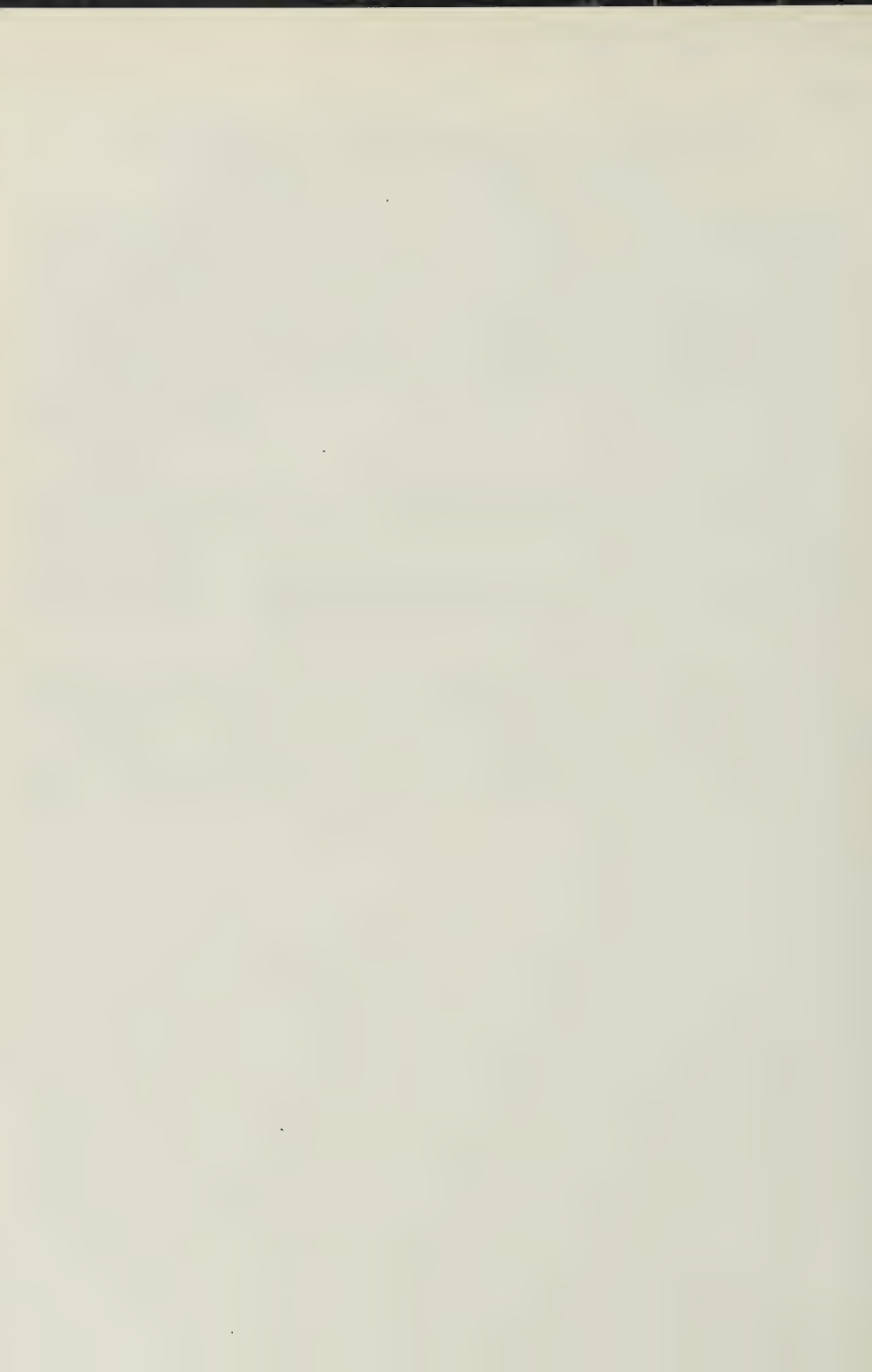
4. Einwirkung von Natrium / Tetraphenyläthylen / Tetrahydrofuran
auf $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, SiH_4 und $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Die Reduktion der Kieselsäureester, des Monosilans und des Tetraphenylsilans mit Natrium/TPÄ/THF wurde versucht, um die Reaktionsfähigkeit der Natriumlösung kennenzulernen (Versuche 37, 38, 39). Wenn sich eine dieser Verbindungen zu Silicium hätte reduzieren lassen, wäre sie den Siliciumhalogeniden als Ausgangssubstanz vorzuziehen gewesen, da hier keine THF-Spaltung zu befürchten ist, ausserdem wäre eine Abtrennung der in diesen Fällen entstehenden Natriumverbindungen wohl möglich gewesen, während die Befreiung des Siliciums vom NaCl nicht gelingt.

Doch keine der aufgeführten Verbindungen setzt sich mit der Natriumlösung um. Es überrascht nicht, dass die Si-OR-Gruppen nicht angegriffen werden, schon das Ergebnis des Versuches 35 hat gezeigt, dass die durch Spaltung des THF gebildeten Si-OR-Bindungen nicht reduziert werden. Versuche zur Reduktion von Silicium-Sauerstoff-Verbindungen bei tiefer Temperatur dürften auf Grund der grossen Sauerstoff-Affinität des Siliciums ziemlich aussichtslos sein.

Auch die grosse Stabilität von Si-C-Bindungen ist in der Siliciumchemie eine bekannte Tatsache. Dass SiH_4 ebenfalls nicht mit der Natrium-Komplexlösung reagiert, zeigt, dass wirklich die grosse Bildungstendenz der Alkalihalogenide die Triebkraft für die Umsetzungen der Komplexlösungen mit Halogenverbindungen ist, denn während die Bildungswärme von NaCl 97.8 kcal beträgt, ist die von NaH nur 12.8 kcal ⁴⁷⁾ (vgl. auch S. 20).

C. Beschreibung der Versuche



I. Allgemeines

1. Apparatur

Die jeweiligen Umsetzungsapparaturen, die weiter unten beschrieben werden, wurden an eine Hahnapparatur angeschlossen, deren Aufbau aus Abbildung 1 hervorgeht. Diese Apparatur erlaubte es, die angeschlossenen Gefäße zu evakuieren und dann mit Stickstoff zu füllen oder Stickstoff durchzuleiten, wobei die herrschenden Druckverhältnisse genau kontrolliert werden konnten.

Neben einem Anschluss an die Hochvakuumleitung HV bestand eine Verbindung mit der Einführgruppe E und dem Aufbewahrungsteil A der Stockapparatur, um von dort die jeweils benötigten Substanzen in die Umsetzungsapparaturen U₁ bzw. U₂ einkondensieren zu können.

Ferner führte eine Leitung zu der Gassammelpumpe G, um die Menge des durch Hydrolyse freigesetzten Wasserstoffs genau messen zu können.

Alle Leitungen waren so geschaltet, dass es möglich war, einen neuen Versuch schon vorzubereiten, wenn der vorhergehende noch nicht beendet war.

Die eigentliche Stockventil-Apparatur diente zur Fraktionierung der Ausgangssubstanzen, insbesondere der verschiedenen Halogensilane, sowie zur Aufbewahrung der gereinigten Verbindungen.

2. Ausgangssubstanzen

a. Lösungsmittel

1. Monoglym Der käufliche Äther (Th. Schuchardt GmbH.) ist bereits recht rein. Er wird mit Lithiumhydrid unter Rückfluss gekocht, bis kein Wasserstoff mehr entweicht, und dann im Stickstoffstrom abdestilliert. Um alle Verunreinigungen, die mit der Natriumlösung reagieren könnten, restlos zu beseitigen, wird mit dem Lösungsmittel durch Zugabe einiger Natriumschnitzel und einer geringen Menge Kohlenwasserstoff eine Natrium-Komplexlösung dargestellt [†]). Die jeweils benötigte Menge Lösungsmittel wird dann direkt in das Reaktionsgefäß abdestilliert. Bei der Siedetemperatur findet zwar schon merklich Ätherspaltung durch den Natriumkomplex statt, doch stört dies nicht, da die Spaltungs-

[†]) Die Behauptung von N.D. SCOTT ²⁶⁾, dass die Natriumlösungen sich nur bilden, wenn das Lösungsmittel extrem rein ist, konnte nicht bestätigt werden. Dagegen ist die Zeitspanne bis zum Auftreten der Farbe der Natriumlösung ein gutes Mass für die Reinheit des Äthers.

produkte nicht flüchtig sind. Als Kohlenwasserstoff wird am besten Tetraphenyläthylen (s. u.) verwendet, da Naphthalin oder Benzophenon bei der Destillation des Äthers zum Teil mit übergehen. Reines Monoglym siedet unter 730 Torr bei 83-84°C.

2. Tetrahydrofuran Das THF des Handels enthält grössere Mengen von Verunreinigungen. Es muss deshalb erst einer Grobreinigung unterzogen werden; die besten Erfahrungen wurden hierbei mit der Methode von H. BÖHME und W. SCHÜRHOFF ⁴⁸⁾ gemacht. Nach der Destillation wurde es mit Lithiumhydrid versetzt und weiter ebenso behandelt, wie schon oben für Monoglym beschrieben. Sdp.₇₃₀ 63°C.

b. Kohlenwasserstoffe

1. Naphthalin Nach einer Vorschrift von R. KUTSCHENREUTER ⁴⁹⁾ kann Naphthalin durch Umkristallisieren aus Tetralin gereinigt werden. Das Tetralin wird mit etwas absolutem Äther entfernt, schliesslich wird im Hochvakuum getrocknet. Schmp. 78°C.

2. Tetraphenyläthylen TPÄ lässt sich auf verschiedenen Wegen darstellen, so durch chemische Kondensation von Diphenyl-dichlormethan Ph_2CCl_2 mittels Kupferpulver ⁵⁰⁾ oder von Diphenylmethan Ph_2CH_2 mittels Schwefel ⁵¹⁾.

Am einfachsten erscheint eine Vorschrift von J.F. NORRIS et al. ⁵²⁾, nach der Ph_2CH_2 direkt mit Ph_2CCl_2 kondensiert wird ($\text{Ph}_2\text{CH}_2 + \text{Cl}_2\text{CPh}_2 \rightarrow \text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2 + 2 \text{HCl}$).

Ph_2CCl_2 lässt sich leicht gewinnen, indem man Benzophenon Ph_2CO eine Stunde lang mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf 150°C erhitzt und das Produkt dann im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 165°C.

Ph_2CH_2 ist im Handel erhältlich (Th. Schuchardt GmbH.).

Zur Darstellung von TPÄ werden äquivalente Mengen der beiden Ausgangssubstanzen solange unter Rückfluss erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht (je nach Grösse des Ansatzes 8 bis 24 Stunden lang). Nach dem Erkalten wird mit Äther digeriert, abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen, bis die Kristalle hellbraun sind. Die Rohausbeute beträgt rund 80% d.Th. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol werden fast farblose Kristalle erhalten. Schmp. 226°C.

c. Siliciumverbindungen

1. Siliciumtetrachlorid ^{†)} Das verwendete SiCl_4 war bereits recht rein und enthielt nur noch etwas HCl , wie die hohe 0° -Tension zeigte. Zur Reinigung wurde es deshalb durch ein getempertes Silicium/Kupfer-Gemisch hindurchkondensiert ^{††)}; die Innentemperatur betrug 250°C . Die Spitzenfraktion sowie ein geringer Rückstand wurden verworfen. Die Hauptfraktion erwies sich als tensionsrein, die 0° -Tension der Spitze und der Endmenge lagen einheitlich bei 76 Torr.

2. Disiliciumhexachlorid Das schwach gelb gefärbte Präparat enthielt noch etwas SiCl_4 . Es wurde deshalb einer fraktionierten Kondensation unterworfen; das Si_2Cl_6 wurde bei -40°C zurückgehalten, während SiCl_4 sowie Spuren von HCl sich in einer auf -183°C gekühlten Falle sammelten. Bei der Wiederholung war keine Spitzenfraktion mehr nachweisbar. Das Si_2Cl_6 war jetzt farblos.

Zur Reinheitskontrolle wurde durch Hydrolyse mit Natronlauge der H_A -Wert der Substanz bestimmt:



Einwaage an Si_2Cl_6 : 703,2 mg = 2,64 mmol.

Wasserstoff: p = 630,0 Torr

v = 79,2 ml

T = 301,4°K

daraus n = 2,65 mmol;

demnach war das Produkt frei von SiCl_4 , das bei der Hydrolyse naturgemäss keinen Wasserstoff liefert.

3. Siliciumtetrabromid Die Substanz war HBr -haltig; sie wurde deshalb über ein -78°C -Bad, in dem das SiBr_4 zurückblieb, fraktioniert. HBr sammelte sich in einer dahinger geschalteten -183°C -Falle. Nach zweimaligem Fraktionieren war die Substanz schmelzpunktsrein: Schmp. $5,3^\circ\text{C}$.

4. Siliciumdibromid ^{†††)} Das Präparat war bereits durch Lösen in SiBr_4 , Filtrieren und Abkondensieren des SiBr_4 gereinigt.

^{†)} Für die Überlassung von SiCl_4 , Si_2Cl_6 und SiBr_4 , die durch Einwirkung von Chlor bzw. Brom auf Silicium dargestellt wurden, danke ich Herrn W. ROM-ACKER.

^{††)} Nach J.v.BONIN, Dissertation, München 1958.

^{†††)} Für die Überlassung von $(\text{SiBr}_2)_x$, das nach M.SCHWARZMANN ⁴²⁾ dargestellt wurde, danke ich Herrn T. zur MÜHLEN.

5. Siliciumtetrafluorid HF-freies SiF_4 wurde durch thermische Zersetzung von BaSiF_6 bei 500°C erhalten und über ein -78°C -Bad fraktioniert, in dem schwerer flüchtige Verunreinigungen zurückgehalten wurden. Die Substanz war tensionsrein.

6. Kieselsäuretetramethylester, Kieselsäuretetraäthylester

Es standen reine Präparate zur Verfügung, die keiner weiteren Reinigung bedurften.

7. Monosilan SiH_4 wurde nach H.J. SCHLESINGER ⁵³⁾ dargestellt und durch Fraktionieren über ein -140°C -Bad von Äther befreit.

8. Tetraphenylsilan Die Verbindung lässt sich glatt und in guter Ausbeute nach A. POLIS ⁵⁴⁾ durch Kondensation von SiCl_4 und Chlorbenzol mittels Natrium darstellen. Nach Umkristallisieren aus Benzol wurden weisse Nadeln vom Schmp. 233°C erhalten.

d. Reinigung des Stickstoffs

Nachgereinigter Stickstoff wurde durch zwei Frittenwaschflaschen geleitet, die mit Natrium/Naphthalin/THF-Lösung gefüllt waren. Durch die Natriumlösung werden Sauerstoff, Kohlendioxid sowie Feuchtigkeit restlos zurückgehalten. Der Stickstoff wurde anschliessend durch eine Glasschlange geführt, die von aussen mit Tri/Trockeneis gekühlt war, damit mitgerissenes THF wieder in die Waschflasche zurücklief. In einer auf -183°C gekühlten Falle wurde das restliche Lösungsmittel ausgefroren.

Da die Lösungen bei grossem N_2 -Verbrauch allzu häufig erneuert werden mussten, wurde später ein Kupferturm (BTS-Katalysator) mit vor- und nachgeschalteten Trockenrohren verwendet. An einem U-Manometer, das zugleich als Sicherheitsventil diente, konnten die Druckverhältnisse beobachtet werden.

3. Handhabung der Natrium-Komplexlösungen

a. Darstellung der Lösungen

1. In einer Frittenapparatur Die zuerst benutzte Apparatur (Abb. 2) bestand aus einem 250 ml-Kolben K mit einem Kernschliff und seitlich angesetztem Hahn H, einem Filtrierzwischenstück Z und einer Falle F, in die ein Rohr zum Abhebern der Lösung eingesetzt war.

Nachdem die Apparatur zusammengesetzt war, wurde evakuiert, mit gereinigtem Stickstoff gefüllt, die Operation nochmals wiederholt und darauf bei strömen-

dem Stickstoff der Kolben abgenommen. Nacheinander wurden in diesen Naphthalin, Monoglym und einige Natriumstückchen gegeben; das Natrium wurde vorher unter Petroleum geschnitten und in absolutem Monoglym gewaschen, um blanke Oberflächen zu erhalten. Die Lösung färbt sich fast augenblicklich völlig undurchsichtig dunkelgrün, wenn das Lösungsmittel ganz rein ist. Der Kolben wurde sofort wieder mit der Apparatur verbunden und das Gemisch magnetisch gerührt. Die Bildung der Lösung ist nach etwa zwei Stunden beendet, wobei keine merkliche Erwärmung stattfindet.

Danach wurde das Rühren beendet und die ganze Apparatur langsam um 180° gedreht, um die Lösung durch die Fritte (G III) zu filtrieren. Sie lief nur äusserst langsam durch, woran sich wenig änderte, als von oben mit Stickstoff gepresst (bis zu 400 Torr Überdruck) oder von unten vorsichtig gesaugt wurde. Auch geringere Konzentration der Lösung führte zu keiner Besserung. Hinzu kam, dass die filtrierte Lösung nicht einmal frei von festen Verunreinigungen zu sein schien.

Während bei den ersten Versuchen die Falle F über die Schiffe S_1 und S_2 an die Bürette B (Abb. 2a) angeschlossen und die filtrierte Lösung mit Stickstoff hindrübergedrückt worden war, wurde später versucht, die Lösung direkt aus dem Kolben K vom Bodensatz abzuheben; doch war auch dies nicht die Methode der Wahl, da die Lösung in der Bürette nach wie vor nicht klar ablief. Ausserdem zeigte sich, dass in der Bürette über der Lösung zweckmässig Vakuum herrschen muss, da das Lösungsmittel das Hahnfett auflöst und die Lösung wegen der Druckdifferenz trotz geschlossenem Hahn dann weiter in das Reaktionsgefäss nachläuft, wenn es hochevakuiert ist.

2. Im Schwenkkolben Um diesen Forderungen Rechnung zu tragen, wurde daraufhin die Bürette geändert und ein Schwenkkolben S mit eingesetztem Hahn H_1 (Abb. 3) verwendet. In einer geschlossenen Destillationsapparatur, deren Ausgang gegen Luftzutritt geschützt ist (durch ein CaCl_2 -Rohr mit seitlichem Ansatz, durch das Stickstoff strömt), wird zunächst das Lösungsmittel in den Kolben S destilliert. Dann wird durch den Hahn H_1 des Kolbens Stickstoff eingeleitet, um diesen von der Destillationsapparatur abnehmen zu können. Nachdem die notwendige Menge TPÄ (in 50 ml THF lösen sich bei Raumtemperatur höchstens 2.5 g TPÄ^{*)}; die resultierende Natriumlösung ist dann etwa 0.25 bis 0.30 m) und einige Natriumstückchen dazugegeben worden sind, wird der Hals des Kolbens S mit Glaswolle verstopft, durch die zum Gasausgleich beim späteren Filtrieren ein dünnes Glasrohr G gesteckt ist. Inzwischen wird die Bürette B durch H_3 oder A ebenfalls evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Wenn der Kolben S an die Bürette angesetzt ist, wird die Stickstoffzufuhr für Bürette und Kolben gesperrt; falls die Titration nicht unter Stickstoff durchgeführt werden soll,

*) Die Löslichkeit von TPÄ in Monoglym ist sehr viel geringer, so dass THF unbedingt vorzuziehen ist.

wird die Lösung im Schwenkkolben S mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der Gasraum über der Lösung und in der Bürette evakuiert. Nach dem Auftauen und etwa zweistündigem Rühren lässt man durch Drehen des Kolbens S die Lösung durch die Glaswolle in die Bürette B laufen.

b. Durchführung der Titrationen

Viele Umsetzungen wurden unter Stickstoff ausgeführt; um alle Unsicherheiten auszuschliessen, vor allem aber, um die hydrolyse-empfindlichen Halogensilane genau einwiegen zu können, wurden jedoch die meisten Reaktionen im Hochvakuum vorgenommen. Dies brachte den zusätzlichen Vorteil, dass sich die Hydrolyse des Produktes oder andere Umsetzungen sofort anschliessen konnten.

Während der Darstellung der Natriumlösung wird der Reaktionskolben R (Abb. 3) hochevakuiert, worauf wenige ml des Lösungsmittels einkondensiert werden, das sich in einem besonderen Teil LM (Abb. 1) der Aufbewahrungsgruppe befindet. Gleichzeitig wird eine Probe des umzusetzenden Halogensilans aus dem Vorrats-
teil A (Abb. 1) in ein graduiertes Wägegefäss an der Einführungsgruppe E (Abb. 1) einkondensiert. Nach der Wägung wird die Probe quantitativ in den Reaktionskolben R geholt. Zum Einkondensieren der Substanzen in das Umsetzungsgefäss R wird möglichst nur ein -78°C -Bad verwendet, da bei -183°C zu viel Quecksilber eingeschleppt wird, das mit der Natrium-Komplexlösung unter Amalgambildung reagiert.

Als Bürettenverschluss wurden die verschiedensten Möglichkeiten geprüft, schliesslich erwies sich ein mit Vakuumfett behandelter Durchgangshahn H_2 mit schräger Bohrung als die beste Lösung. Wenn über der Lösung in der Bürette B der gleiche Druck wie im Reaktionsgefäss R herrscht, ist ein solcher Hahn nach oben gegen die Lösung sowie gegen Aussenluft für mindestens 24 Stunden dicht, was im allgemeinen ausreicht.

Die Reduktion selbst entspricht einer normalen Titration. Im Fall der Darstellung von Silicium tritt bei Erreichen des Äquivalenzpunktes am Rand der dunkelbraunen Suspension ein grüner (Naphthalin) bzw. roter (TPÄ) Farbstich auf, der am besten vor einem weissen Blatt Papier zu beobachten ist, das von hinten angeleuchtet wird. Wenn der Umschlagspunkt optisch nicht festzustellen ist, lässt sich die Titration konduktometrisch durchführen.

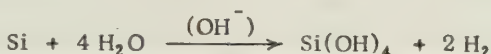
c. Bestimmung des Gehaltes an Alkalimetall

Der Gehalt der Lösungen an Alkalimetall (allerdings einschliesslich eventueller alkalischer Verunreinigungen oder Ätherspaltungsprodukte) kann anschliessend an die Umsetzung leicht bestimmt werden.

Nachdem das Umsetzungsgefäß R von der Bürette abgenommen worden ist, wird eine Probe der Lösung entnommen. Dazu muss in die Bürette oben durch H₃ wieder Stickstoff eingeleitet werden, dann lässt man etwas Lösung abfließen, bis auch das Ansatzrohr P gefüllt ist, und wechselt nun schnell die Vorlage, in die man eine genau abgemessene Menge hineinlaufen lässt, die mit dest. Wasser zer-
setzt und mit 0.1n Salzsäure gegen Methylrot titriert wird.

4. Wasserstoffbestimmung (H_A-Wert)

Nach der Gleichung



werden bei der Behandlung von Silicium mit Alkalilösung pro Mol Silicium 2 Mol Wasserstoff freigesetzt. Diese Tatsache ermöglicht eine sehr genaue analytische Bestimmung der Reinheit des Reaktionsproduktes, da Si-O- und Si-C-Bindungen von verdünnten Laugen nicht angegriffen werden können.

Die Hydrolyse wurde mit 2n Ammoniaklösung, 2n Natronlauge oder mit 5proz. alkoholischer Kalilauge, die aus dem Tropftrichter T (Abb. 3) zugegeben wurden, durchgeführt. Letztere hat den Vorteil, dass sie mit THF eine homogene Phase bildet und deshalb die Hydrolyse beschleunigt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Gemisch eingefroren und die entstandene Gasmenge über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle mit der Gassammelpumpe [†]) abgepumpt. Zur Kontrolle kann das Gas über eine mit Silicagel beschickte, auf -183°C gekühlte Falle abgepumpt werden, in der alle permanenten Gase ausser Wasserstoff absorbiert werden.

Der H_A-Wert wird im folgenden entweder in % d.Th., bezogen auf den Siliciumgehalt der eingewogenen Verbindung, oder als Zahl der Mole Wasserstoff, bezogen auf ein Mol Silicium, angegeben. Also 2 Mol H₂ auf 1 Mol Si = 100% d.Th.

[†]) Genaue Beschreibung der verwendeten Gassammelpumpe bei J.v.BONIN, Dissertation, München 1958.

II. Versuche zur Darstellung von Silicium bei und unterhalb Raumtemperatur

1. Versuche zur Lösung von Natrium-Kalium-Legierung in Monoglym

Versuch 1: Vorversuch über die Auflösung von Natrium-Kalium-Legierung in Monoglym.

Apparatur: Ein Schwenkkolben S gemäss Abb. 3a, an den statt des Hahns H₁ ein weiterer kleiner Kolben K schräg seitlich angesetzt war.

Durchführung: In den Schwenkkolben S wurden etwa 50 ml reinstes Monoglym unter Stickstoff eindestilliert. Darauf wurden 3.25 g Natrium und 6.75 g Kalium ⁴⁾ in sauberen Stückchen in das kleine Kölbchen K gegeben. Nachdem das Gefäss geschlossen war, wurde der Äther eingefroren und das ganze Gefäss hochevakuiert; nun wurden die Metalle mit fächelnder Flamme zusammengeschmolzen. Als sowohl das Monoglym als auch die Legierung wieder Zimmertemperatur angenommen hatten, wurde der Kolben S gedreht und die Legierung vorsichtig von den Verunreinigungen abgetrennt, indem sie durch das dünne Rohr in das Lösungsmittel abgegossen wurde.

Die Lösung nahm sofort eine meergrüne Farbe an, die sich schnell zu einem klaren Blau vertiefte. Doch nach $\frac{1}{2}$ Stunde bereits begann die anfangs durchsichtige Lösung sich zu trüben, wobei braune Flocken abgeschieden wurden. Die Oberfläche der Legierungskügelchen blieb dabei blank.

Nach zwei Stunden wurde der Versuch abgebrochen.

Ergebnis: Die helle Farbe der Lösung zeigt, dass die Konzentration an Alkalimetall sehr gering ist, da die Metall-Lösungen durch die freien Elektronen sonst schon bei mässiger Konzentration tief gefärbt sind. Die Beständigkeit der Lösung bei Raumtemperatur ist offensichtlich gering.

Versuch 2: Dehalogenierung von SiCl_4 mit einer Lösung von Natrium-Kalium-Legierung in Monoglym.

Apparatur: Schwenkkolben S wie in Versuch 1 (Abb. 3a); Bürette B mit Zweihalskolben R und Tropftrichter T gemäss Abb. 3.

Durchführung: Der Schwenkkolben S wurde an die Bürette B angesetzt, nachdem darin eine Lösung von Natrium-Kalium-Legierung wie in Versuch 1 dargestellt worden war. Die noch klare Lösung wurde durch Drehen des Kolbens von der Legierung dekantiert und durch die Bürette in den Zweihalskolben R gegeben. Aus dem Tropftrichter T wurde nun unter Rühren ein Tropfen einer Lösung

⁴⁾ Das Eutektikum der Legierung liegt bei 66 Atom% Kalium, doch ist die Legierung bei 20°C von 45 bis 90 Gew.% Kalium flüssig ⁵⁵⁾.

von 0.5 ml (ungefähr = 4 mMol) SiCl_4 in 10 ml Monoglym zugegeben. Die blaue Farbe der 50 ml Alkalimetall-Lösung verschwand sofort, nur eine geringe Trübung blieb zurück. Bei weiterer Zugabe von SiCl_4 trat keine Änderung mehr ein.

Ergebnis: Der Versuch zeigt deutlich, dass die Konzentration dieser Lösungen äusserst gering ist, eine Dehalogenierung in Form einer Titration lässt sich damit nicht durchführen.

2. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium / Naphthalin / Monoglym

Versuch 3: Vorversuch zur Umsetzung von SiCl_4 mit der Natriumlösung.

Apparatur: Dreihalskolben von 250 ml Inhalt mit Tropftrichter sowie Stickstoff-zu- und ableitung.

Durchführung: In den Tropftrichter wurden unter Stickstoff 80 ml Monoglym und 11 g Naphthalin gegeben und noch 2.5 g Natrium in kleinen Stücken hineingeworfen. Nach ca. 2 Minuten färbte sich die Lösung grün. Nachdem Hahn und Stopfen gesichert waren, wurde der Trichter $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Wegen der tiefen Farbe der Lösung war nicht zu erkennen, ob noch überschüssiges Natrium vorhanden war. Eine merkliche Reaktionswärme liess sich bei der Auflösung nicht feststellen.

Der Tropftrichter mit der Lösung wurde auf den Dreihalskolben gesetzt, worauf dieser evakuiert und dann mit Stickstoff gefüllt wurde. 2.0 ml SiCl_4 in 20 ml Monoglym wurden in dem Kolben vorgelegt und dazu wurde tropfenweise die Natriumlösung gegeben. Es bildeten sich erst hell-, später schokoladenbraun gefärbte Flocken, wobei sich das Gemisch schwach erwärmte. Die Natriumlösung reichte nicht ganz aus, um alles SiCl_4 umzusetzen. Eine nach Abbruch der Reaktion entnommene Probe reagierte durch überschüssiges SiCl_4 noch sauer.

Durch Zugabe von verd. Ammoniaklösung trat unter heftigem Aufschäumen Hydrolyse des Reaktionsproduktes ein; die Farbe der Substanz veränderte sich schnell zu weissgrau, wobei eine beträchtliche Gasmenge frei wurde.

Ergebnis: Die Natriumlösung reagiert mit SiCl_4 ; es entsteht dabei eine braune Substanz, die mit Lauge unter Wasserstoffentwicklung reagiert.

Versuch 4: Quantitative Verfolgung der Dehalogenierung von SiCl_4 .

Darstellung der Natriumlösung

Apparatur: Gemäss Abb. 2.

Durchführung: Wie oben (S. 42f.) beschrieben wurde die Lösung aus 50 ml Monoglym, 5.0 g Naphthalin und 2.5 g Natrium dargestellt und in die Bürette abgehebert.

Umsetzung mit SiCl_4

Apparatur: 100 ml-Zweihalskolben, 50 ml-Bürette mit Stickstoffzuleitungen (Abb. 2a), Tropftrichter.

Durchführung: In den mit Stickstoff gefüllten Kolben wurde das SiCl_4 eingewogen, zu dem dann noch 30 ml Monoglym zugefügt wurden. Die Natriumlösung wurde langsam zugetropft, beim Äquivalenzpunkt ging die Farbe in schwarzbraun über. Der Verbrauch an Natriumlösung, deren Konzentration 0.769 m war, betrug 45.2 ml.

Einwaage SiCl_4 : 1.4461 g = 8.51 mMol.

Es wurden 34.75 mMol Natrium verbraucht, das sind 4.081 mMol auf 1 mMol SiCl_4 .

Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch wurde eingefroren und der Gasraum hochevakuiert; nach dem Auftauen wurde durch Zugabe von 15 ml 2n NH_3 -Lösung hydrolysiert. Es trat heftige Reaktion unter Spritzen und Aufschäumen ein, die Substanz hellte sich schnell auf und war nach Beendigung der Gasentwicklung farblos.

Wasserstoff: p = 333.0 Torr

v = 694.5 ml

T = 293.4°K

daraus n = 12.64 mMol

(74.2% d.Th. bzw. 1.485 H_2 auf 1 Si).

Versuch 4a: Wiederholung von Versuch 4.

Einwaage an SiCl_4 : 449.8 mg = 2.65 mMol.

Verbrauch an 0.486 m Natriumlösung 21.92 ml = 10.65 mMol Na, das entspricht 4.02 mMol auf 1 mMol SiCl_4 .

Hydrolyse:

Wasserstoff: p = 102.5 Torr

v = 659.5 ml

T = 299.5°K

daraus n = 3.62 mMol

(69.0% d.Th. oder 1.380 H_2 auf 1 Si).

Ergebnis: Die Umsetzung der Natriumlösung mit SiCl_4 ist quantitativ verlaufen. Das Reaktionsprodukt ist jedoch kein reines Silicium, das 2 Mol H_2 auf 1 Mol Si ergeben musste.

Versuch 5: Dehalogenierung von SiCl_4 unter Anwendung katalytischer Mengen Naphthalin.

Apparatur: Zweihalskolben mit Bürette und Tropftrichter.

Durchführung: In 25 ml reinem Monoglym wurde eine Spatelspitze voll Naphthalin gelöst, dazu wurden einige Natriumstückchen, etliche Glas-splitter sowie ein Rührmagnet hineingegeben. Als die Lösung sich grün gefärbt hatte, wurde eine Lösung von 500 mg SiCl_4 in 25 ml Monoglym so langsam zuge-tropft, dass die Farbe gerade eben bestehen blieb. Wenn gelegentlich etwas zu viel zugegeben wurde, schlug die Farbe nach braun um, ein Überschuss an gelöstem Natrium (erkennlich an der schwarzgrünen Färbung) bildete sich jedoch bald wieder. Die Umsetzung wurde nach 8 Stunden über Nacht unterbrochen und am ande-ren Tage fortgesetzt, nach weiteren 4 Stunden ging die Reaktion zu Ende, die Farbe der Natriumlösung zeigte sich nicht mehr. Das Rühren wurde erst gegen Abend beendet, nicht umgesetztes metallisches Natrium war in dem Gemisch noch vorhanden.

Eine Probe der SiCl_4 -Lösung wurde hydrolysiert und mit 0.1n NaOH titriert;

Auf 1.15 ml Lösung wurden 5.86 ml 0.1n NaOH verbraucht, die Lösung war also 0.1274 m; es wurden davon 13.40 ml umgesetzt, das sind 1.707 mMol.

Hydrolyse: Die Substanz wurde durch Zugabe von Wasser zu dem überschüssigen Natrium zersetzt.

Wasserstoffmenge: $p = 70,5 \text{ Torr}$
 $v = 655,5 \text{ ml}$ darauf $n = 2,483 \text{ mMol H}_2$.
 $T = 298,4^\circ\text{K}$

Das ergibt ein Molverhältnis $\text{Si} : \text{H}_2 = 1 : 1,455 (72,7\% \text{ d.Th.})$.

Ergebnis: Die Umsetzung lässt sich auch auf diese Weise durchführen, wenn auch erheblich langsamer, doch ändert sich dadurch nichts an der Zusam-mensetzung des Reaktionsproduktes.

Versuch 6: Dehalogenierung von SiCl_4 im Hochvakuum.

Darstellung der Natriumlösung

Apparatur: 250 ml-Kolben mit zwei Kernschliffen, Bürette (Abb. 2a).

Durchführung: Eine Lösung von 3,5 g Naphthalin und 2,5 g Natrium in 50 ml THF wurde nach dreistündigem Rühren direkt aus dem Kolben in die Bürette abgehebert.

Reduktion von SiCl_4

Apparatur: Wie bei Versuch 4.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde etwas THF und dazu eine abgewogene Menge SiCl_4 einkondensiert.

Nachdem das Gemisch sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde die Natriumlösung langsam zugegeben, wobei gelinde Erwärmung eintrat; der Reaktionskolben wurde deshalb in ein Kaltwasserbad eingetaucht. Wegen der Druckdifferenz (im Kolben nur Dampfdruck des Lösungsmittels, in der Bürette über der Lösung Atmosphärendruck) wurde die Natriumlösung beim Zutropfen in dem Kolben ziemlich stark verspritzt, was das Erkennen des Endpunktes erschwerte. Es wurde daher etwas übertitriert.

Hydrolyse: Durch Zugabe von 10 ml 2n NaOH wurde das Reaktionsprodukt hydrolysiert. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet. Das Gemisch wurde eingefroren und die entwickelte Gasmenge abgepumpt.

Gemessene Werte: $p = 130,3 \text{ Torr}$
 $v = 660,7 \text{ ml}$ daraus $n = 4,627 \text{ mMol H}_2$.
 $T = 298,5^\circ\text{K}$

Einwaage an SiCl_4 : $510,5 \text{ mg} = 3,004 \text{ mMol}$.

Ergebnis: Es ergibt sich ein H_A -Wert von $1,154 (77,0\% \text{ d.Th.})$. Dieser Wert liegt etwas höher als bei den vorhergehenden Versuchen, doch ist offensichtlich, dass das Arbeiten im Hochvakuum zwar wohl vorteilhaft ist, dass aber die eigentlichen Fehlerquellen dadurch nicht beseitigt werden.

Versuch 7: Dehalogenierung von SiCl_4 bei -78°C .

Darstellung der Natriumlösung: Wie bei Versuch 6.

Reduktion von SiCl_4

Apparatur: Zylindrischer 100 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Bürette.

Durchführung: In den Zweihalskolben wurde etwas THF und das SiCl_4 aus dem Wägegefäß einkondensiert. Statt eines Dewars wurden zwei ineinandergestellte Bechergläser verwendet, von denen das innere mit Tri/Trockeneis gefüllt war; so konnte der Magnetrührer auch für diesen Versuch verwendet werden. Die Natriumlösung wurde besonders langsam zugegeben, um die Temperatur tief zu halten. Die Reaktion verlief so wie sonst, der Endpunkt war allerdings schlecht zu erkennen, es wurde daher ein geringer Überschuss an Natriumlösung zugegeben.

Hydrolyse: Nach Zufügen von 10 ml 2n NaOH trat sehr heftige Reaktion ein, schon nach $\frac{1}{2}$ Minute war die Substanz fast weiss, wozu bei den früheren Versuchen etwa 15-30 Minuten notwendig waren.

Gemessene Werte: $p = 151.0$ Torr
 $v = 663.2$ ml daraus $n = 5.363$ mmol H_2 .
 $T = 299.4^\circ K$

Einwaage an $SiCl_4$: 598.8 mg = 3.524 mmol.

Es errechnet sich ein Molverhältnis $Si : H_2 = 1 : 1.522$ (76.1% d.Th.).

Ergebnis: Die Freisetzung des Siliciums bei $-78^\circ C$ hat nichts an der Reinheit des Reaktionsproduktes geändert, doch deutet die schnellere Hydrolyse der Substanz auf eine etwas gesteigerte Reaktionsfähigkeit hin.

3. Dehalogenierung von $(CH_3)_3SiCl$ als Modellsubstanz

Versuch 8: Dehalogenierung von $(CH_3)_3SiCl$ mit Natrium/Naphthalin/Tetrahydrofuran (Isolierung von Bis(trimethylsilyl)-dihydronaphthalin).

Apparatur: 500 ml-Dreihalskolben mit Stickstoffzu- und ableitung, Bürette.

Durchführung: Aus 100 ml THF, 2.5 g (1.95 mmol) Naphthalin und 5.0 g Natrium wurde in dem Kolben eine Natriumlösung bereitet. Nach dreistündigem Rühren wurde aus der Bürette Trimethylchlorsilan langsam zugegeben. Die dunkle Farbe verschwand, als 5.0 ml (3.95 mmol) verbraucht worden waren. Weiteres Natrium löste sich sofort wieder, als neues Naphthalin zugefügt worden war; insgesamt wurden 15 g (11.7 mmol) Naphthalin eingesetzt, auf die 29.1 ml (23 mmol) $(CH_3)_3SiCl$ verbraucht wurden.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde zunächst von den festen Bestandteilen abgesaugt und mit THF gewaschen. Das THF wurde darauf über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum der Ölpumpe ($1-2$ Torr) destilliert. Die Hauptfraktion ging bei $132-135^\circ C$ über, als Rückstand blieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines hellgelben Harzes übrig, das wohl ein Polymerisat war. Das Destillat stellte eine klare, schwach gelblich gefärbte, viskose Flüssigkeit dar.

Bei der Reaktion wurden fast genau 2 Mol $(CH_3)_3SiCl$ auf 1 Mol Naphthalin umgesetzt. Es ist danach anzunehmen, dass sich ein Naphthalinderivat mit zwei $(CH_3)_3Si$ -Gruppen gebildet hat, in Analogie zu ähnlichen Reaktionen des Naphthalin-Anions müsste ein 1.4-Bis(trimethylsilyl)-1.4-dihydronaphthalin entstanden sein. Diese Verbindung ist bereits beschrieben ³²⁾ und besitzt folgende physikalische Daten:

Sdp.₁₀ 152-155°C, n_D^{20} 1.5329;
gef. Sdp.₁ 132-135°C, n_D^{25} 1.5345.

Die Identität der erhaltenen Verbindung zeigt auch das IR-Spektrum, in dem die charakteristischen Banden für die Trimethylsilyl-Kohlenstoff-Bindung (841 cm^{-1} ; 1250 cm^{-1} ⁺) neben der für die isolierte C-C-Doppelbindung (1650 cm^{-1} ⁺⁺) auftreten ⁺⁺⁺).

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Natrium/Naphthalin/THF mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ reagiert das Naphthalin nicht als Natriumüberträger, sondern geht mit in die Reaktion ein, so dass Si-C-Bindungen gebildet werden. Solche Verbindungen entwickeln bei Behandlung mit Lauge keinen Wasserstoff.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Analysenergebnisse des mittels Natrium/Naphthalin dargestellten Siliciums sich dadurch erklären, dass bei der Reduktion von SiCl_4 zum Teil ähnliche Reaktionen stattfinden.

Versuch 9: Dehalogenierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran (Isolierung von Hexamethyldisilan).

Apparatur: 100 ml-Zweihalskolben mit Anschluss an das Hochvakuum und aufgesetzter Bürette.

Durchführung: In den Kolben wurden 50 ml THF unter Stickstoff eindestilliert, dazu wurden 2.5 g TPÄ und 2.0 g Natrium gegeben. Die schwarzrote Lösung wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang gerührt, dann wurde begonnen, das Trimethylchlorsilan langsam zuzutropfen. An der Eintropfstelle bildeten sich dabei gelbe Schlieren, schliesslich schlug die Farbe des Gemisches nach gelbgrün um. Es wurden noch 0.5 g TPÄ zugefügt, doch trat die Farbe der Natriumlösung auch über Nacht nicht mehr auf. Insgesamt wurden 7.10 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zugefügt, doch war nicht genau zu erkennen, wann die Umsetzung beendet war. Das Gemisch wurde eingefroren, die Apparatur hochevakuiert und darauf alles bei Raumtemperatur Flüchtige abkondensiert. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, vom Natrium und anderen unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und danach die Lösung eingeeengt. Beim Erkalten schieden sich farblose Kristalle ab, die abgesaugt und mit ganz wenig Äther gewaschen wurden. Der Mischschmelzpunkt sowie die Identität des IR-Spektrums zeigten, dass es sich um unverändertes TPÄ handelte; es wurden 2.1 g TPÄ zurückerhalten.

⁺) Vgl. L.J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, London-New York (1958), S. 334.

⁺⁺) Vgl. L.J. BELLAMY, S. 34.

⁺⁺⁺) Für die Aufnahme der IR-Spektren möchte ich FrI. H. HUMMEL herzlich danken.

Das Kondensat wurde mit Wasser versetzt, bis sich zwei Schichten bildeten, die getrennt wurden; die obere wurde darauf unter Kühlung mit konz. Schwefelsäure geschüttelt und die beiden entstandenen Schichten wiederum getrennt. Die obere wurde zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit geglühtem Na_2SO_4 wurde die Substanz bei normalem Druck destilliert. Die Hauptmenge ging bei 108-110°C über. Da das Produkt noch schwach nach THF roch, wurde es zusammen mit etwas konz. Schwefelsäure in einer Falle an die HV-Apparatur angeschlossen und aus dem Gemisch abkondensiert (THF wird durch H_2SO_4 als Oxoniumverbindung zurückgehalten).

Schmp. 11-12°C +). Ausbeute an reiner Substanz: 2.75 ml (48% d.Th.). Der Brechungsindex (n_D^{25} 1.4220 +)) und der Vergleich des IR-Spektrums mit dem eines authentischen Präparates bestätigten, dass es sich um $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ handelte.

Ergebnis: Der Versuch zeigt, dass Natrium/TPÄ/THF mit dem an Silicium gebundenen Halogen wie Natrium allein reagiert, es wurde Hexamethyldisilan erhalten und daneben die Hauptmenge des TPÄ zurückgewonnen. Es ist nicht klar, warum die Umsetzung zum Stillstand kam, obgleich noch alle Reaktionspartner zur Verfügung standen; es ist denkbar, dass eine Oberflächenbesetzung des Natriums durch NaCl-Bildung eine Rolle spielt.

Vor allem macht der Versuch deutlich, dass Natrium/TPÄ für die Darstellung von Silicium aus SiCl_4 besser als Natrium/Naphthalin geeignet ist.

4. Dehalogenierung von SiCl_4 mit Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran

Versuch 10: Erste Durchführung der Umsetzung.

Darstellung der Natriumlösung: Wie bei Versuch 6; anstelle des Naphthalins wurden 2.5 g TPÄ in 50 ml THF gelöst, das von einer Natrium/Naphthalin-Lösung abdestilliert worden war. Die entstehende Lösung ist tief dunkelrot gefärbt.

Reduktion von SiCl_4

Apparatur: Wie bei Versuch 4.

Durchführung: Die Titration verlief genau wie bei Anwendung von Naphthalin, der Endpunkt liess sich gut erkennen, besonders am Rand des Gemisches, wo durch überschüssige Natriumlösung ein roter Farbton auftritt.

+) $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$: Schmp. 14-14.4°C; n_D^{20} 1.4207,
siehe E.G. ROCHOW, Einführung in die Chemie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1952), S. 177.

Hydrolyse: Das Reaktionsprodukt wurde mit 2n NaOH zersetzt. Die Reaktion war nach $\frac{1}{2}$ Stunde beendet, nach 2 Stunden wurde eingefroren und abgepumpt.

Gemessene Werte: $p = 632,0$ Torr
 $v = 79,7$ ml daraus $n = 2,730$ mMol H_2 .
 $T = 295,9^{\circ}K$

Einwaage an $SiCl_4$: $265,9$ mg = $1,565$ mMol.

Das ergibt $Si : H_2 = 1 : 1,744$ (87,2% d.Th.).

Ergebnis: Die Verwendung von TPÄ statt Naphthalin ist jedenfalls vorzuziehen, da mit Naphthalin offensichtlich Si-C-Bindungen gebildet werden.

Versuch 10a: Wiederholung von Versuch 10.

Darstellung der Natriumlösung:

Apparatur: Gemäss Abb. 3.

Durchführung: Wie oben (S. 43 f.) beschrieben.

Ergebnis:

Einwaage an $SiCl_4$: $395,6$ mg = $2,328$ mMol.

H_2 -Menge: $p = 119,5$ Torr
 $v = 660,3$ ml daraus $n = 4,27$ mMol.
 $T = 296,3^{\circ}K$

H_A -Wert: $Si : H_2 = 1 : 1,834$ (91,7% d.Th.).

Das Analysenergebnis ist etwas günstiger als bei Versuch 10, es wirkt sich wohl die verbesserte Darstellungsmethode für die Natriumlösung in dieser Richtung aus; die Lösung enthielt jetzt keinerlei feste Verunreinigungen mehr.

Versuch 11: Dehalogenierung von $SiCl_4$ unter völligem Ausschluss von Naphthalin.

Darstellung der Natriumlösung

Apparatur: Gemäss Abb. 3.

Durchführung: Das THF wurde diesmal aus einer Natrium/TPÄ-Lösung abdestilliert, da eine zufällige Beobachtung gezeigt hatte, dass bei der bisherigen Reinigungsmethode des Lösungsmittels eine beträchtliche Menge Naphthalin bei der Destillation mitgeschleppt wurde. Deshalb enthielt auch die Natrium/TPÄ/THF-Lösung, die bei den Versuchen 10 und 10a verwendet wurde,

so viel Naphthalin, dass dies nicht vernachlässigt werden durfte.- Im übrigen geschah die Darstellung der Lösung wie in Versuch 10.

Reduktion von SiCl_4 : Wie bei Versuch 10.

Einwaage an SiCl_4 : 358.0 mg = 2.106 mmol.

Um festzustellen, ob die jeweils eingewogene Menge SiCl_4 auch tatsächlich quantitativ zur Umsetzung gelangt (z.B. werden Chlorsilane vom Schliffett der Hahnapparatur etwas absorbiert), wurde der Chloridgehalt des Reaktionsgemisches nach der Hydrolyse bestimmt. Dazu wurde mit destilliertem Wasser versetzt, das THF vorsichtig verkocht, die zurückbleibende Lösung von den unlöslichen Verbindungen (Kieselsäure, TPÄ) abfiltriert und das Filtrat mit verd. Salpetersäure neutralisiert. Es wurde mit 0.1n AgNO_3 -Lösung nach MOHR titriert. Gefunden: 8.40 mmol Cl^- . Danach waren im Reaktionsgemisch ursprünglich 356.8 mg = 2.100 mmol SiCl_4 vorhanden, das sind 99.65% der eingewogenen Menge. Dieses Ergebnis stimmt mit dem beobachteten Verbrauch von genau äquivalenten Mengen Natriumlösung überein.

Hydrolyse: Mit 10 ml 5proz. alkoholischer Kalilauge wurde das Reaktionsprodukt hydrolysiert.

Erhaltene H_2 -Menge: p = 109.5 Torr
v = 665.5 ml daraus n = 3.98 mmol.
T = 292.3°K

Zur Kontrolle auf Reinheit wurde der Wasserstoff über die Silicagel-Falle umgepumpt:

p = 110.5 Torr
v = 664.0 ml daraus n = 3.97 mmol.
T = 296.3°K

Es handelte sich somit um reinen Wasserstoff. Der H_A -Wert, bezogen auf die korrigierte Einwaage, ist Si : H_2 = 1 : 1.876 (94.8% d.Th.).

Versuch 11a: Wiederholung von Versuch 11.

Einwaage an SiCl_4 : 395.2 mg = 2.34 mmol.

Gefundene H_2 -Menge: p = 124.0 Torr
v = 667.4 ml daraus n = 4.477 mmol.
T = 296.4°K

H_A -Wert: Si : H_2 = 1 : 1.914, d.h. 95.7% d.Th.

Ergebnis: Die Versuche 11 und 11a zeigen, dass mit Hilfe der Natrium/TPÄ / THF-Lösung aus SiCl_4 bei Raumtemperatur Silicium freigesetzt werden

kann. Die Reinheit von 96% kann als sehr befriedigend angesehen werden. Die nächsten Versuche sollten nun Aufschluss darüber geben, worauf die Abweichung gegenüber 100% zurückzuführen ist.

Versuch 12: Zur Frage der Beständigkeit von Tetrahydrofuran gegenüber SiCl_4

Apparatur: Stock-Apparatur.

Durchführung: Zu etwa 5 ml THF in einer Steckfalle wurde aus dem Wägegefäss eine abgewogene Menge SiCl_4 zukondensiert. Das Gemisch wurde 45 Minuten lang auf -78°C gehalten und stand dann 1 Stde. bei Zimmertemperatur. Diese Zeitspannen entsprechen ungefähr den Verhältnissen bei der Darstellung von Silicium nach Versuch 11. Darauf wurde wieder eingefroren, die Falle von der Apparatur abgenommen und zur vorsichtigen Hydrolyse 10 ml 96proz. Äthanol zugefügt. Nachdem das Gemisch sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde eine abgemessene Menge 0.1n NaOH zugegeben und nach Verkochen des THF mit 0.1n HCl zurücktitriert.

Verbrauch an 0.1n NaOH: 80.15 ml, das entspricht 8.02 mmol hydrolysierbarem Chlorid in der Gesamtprobe. Die Einwaage an SiCl_4 betrug:

$$347.2 \text{ mg} = 2.065 \text{ mmol, entsprechend } 8.26 \text{ mmol Cl}^-.$$

Ergebnis: Bei der Titration wurden nur 97.2% des eingewogenen Chlorids gefunden, bei einem Blindversuch (SiCl_4 wurde direkt zu Äthanol kondensiert und anschliessend wie oben titriert) dagegen 99.8%. Es kann mit Sicherheit angenommen werden, dass die Differenz durch Reaktion des Halogensilans mit dem THF zu erklären ist. Demnach sind etwa 2.6% des Chlors am Silicium vor der Reduktion durch Natrium gegen Sauerstoff ausgetauscht worden gemäss:



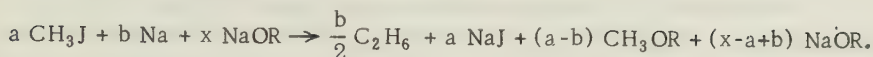
Eine Änderung der Einwirkungsdauer oder der Temperatur wird das zahlenmässige Ergebnis natürlich beeinflussen.

Versuch 13: Zum NaOR-Gehalt der Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran-Lösung.

Darstellung der Natriumlösung: Wie bei Versuch 11.

Durchführung: Statt SiCl_4 wurde eine abgewogene Menge CH_3J mit der Natriumlösung bis zum Umschlag titriert. Das gebildete Äthan wurde mit der Gassammelpumpe über eine auf -120°C (schmelzendes Äthanol) gekühlte Falle abgepumpt, wobei das ganze THF umkondensiert wurde, um auch das gelöste Äthan zu erfassen.

Die Summengleichung der Umsetzung lautet:



Einwaage an CH_3J $a = 645.5 \text{ mg} = 4.550 \text{ mmol}$.

Verbrauch an 0.235m Na-Lösung: 19.75 ml; $b+x = 4.640 \text{ mmol}$.

Äthanmenge: $p = 538.5 \text{ Torr}$
 $v = 76.6 \text{ ml}$ daraus $\frac{b}{2} = 2.250 \text{ mmol}$.
 $T = 294.0^\circ\text{K}$

$$x = (b+x) - 2 \cdot \frac{b}{2} = 4.640 - 2 \cdot 2.250 = 0.140.$$

Ergebnis: Der NaOR-Gehalt der Natriumlösung beträgt, bezogen auf den Gesamtgehalt an Natrium (Na + NaOR):

$$\frac{x}{b+x} \cdot 100 = \frac{0.140}{4.640} \cdot 100 = 3.01\%.$$

Der Versuch bestätigt die Annahme, dass sich ein geringer Teil der Lösung schon nach relativ kurzer Zeit unter Ätherspaltung zersetzt hat. Der zahlenmässige Wert wird um so grösser werden, je länger die Lösung steht und je höher die Temperatur dabei ist. Das Resultat kann keine analytische Genauigkeit beanspruchen, doch gibt es zweifellos die Verhältnisse grössenordnungsmässig richtig wieder.

Versuch 14: Durchführung der Dehalogenierung von SiCl_4 bei -78°C .

Darstellung der Natriumlösung: Wie bei Versuch 11.

Durchführung: Ähnlich wie bei Versuch 7. Die Natriumlösung wurde sehr langsam zugegeben, um die Temperatur nicht steigen zu lassen. Die Umsetzung verlief nicht so spontan wie bei Raumtemperatur, es trat bei der Entfärbung der roten Lösung eine blaugrüne Zwischenfarbe auf. Ein exakter Umschlagspunkt liess sich nicht feststellen, es wurde deshalb ein geringer Überschuss an Natriumlösung zugegeben.

Hydrolyse: Das Reaktionsprodukt wurde mit 5proz. alkoholischer Kalilauge behandelt. Die Hydrolyse verlief äusserst stürmisch, schon nach 20 Sekunden war die Substanz weiss geworden und die Gasentwicklung fast beendet.

Gemessene Werte: $p = 112.0 \text{ Torr}$
 $v = 665.2 \text{ ml}$ daraus $n = 4.02 \text{ mmol H}_2$
 $T = 297.1^\circ\text{K}$ (96.1% d.Th.).

Einwaage an SiCl_4 : 355.1 mg = 2.09 mmol.

Ergebnis: Auf diesem Weg lässt sich Silicium also sogar bei -78°C darstellen; der stürmische Verlauf der Hydrolyse lässt darauf schliessen, dass die Reaktionsfähigkeit des Produktes etwas grösser ist, wenn es bei so tiefer Temperatur gewonnen wird.

Versuch 15: Durchführung der Dehalogenierung von SiCl_4 unter Lichtausschluss.

Die Umsetzung wurde wie bei Versuch 11 durchgeführt, nur dass das Reaktionsgefäss mit schwarzem Papier gegen Licht abgeschirmt war. Die Hülle wurde erst kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes entfernt. Die Reduktion war glatt vonstatten gegangen; Licht wird für die Umsetzung nicht benötigt.

Versuch 16: Zu den Zwischenprodukten der Dehalogenierung von SiCl_4 .

Durchführung: In der Apparatur gemäss Abb. 3, bei der der Reaktionskolben R gegen ein Zentrifugegefäss ausgetauscht war (s. Versuch 19), wurde eine abgewogene Menge SiCl_4 ($694,8 \text{ mg} = 4,08 \text{ mMol}$) mit Natrium/TPÄ/THF-Lösung umgesetzt, wobei nur etwa die Hälfte der für vollständige Dehalogenierung notwendigen Menge zugegeben wurde ($34,4 \text{ ml}$ der $0,252 \text{ m Na-Lösung} = 8,68 \text{ mMol Na}$). Durch zweimaliges Zentrifugieren und Waschen mit THF wurden alle löslichen Anteile vom Niederschlag abgetrennt, die Lösung wurde unter Stickstoff in einen anderen Kolben abgegossen.

Sowohl der Kolben mit der gelblichen THF-Lösung als auch das Zentrifugegefäss mit der braunen Substanz wurden darauf wieder an die Apparatur angeschlossen und mit $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ versetzt. Die Lösung wurde dadurch sofort entfärbt, es wurde jedoch kein Wasserstoff freigesetzt. Der braune Niederschlag dagegen reagierte wie das Silicium unter stürmischer Wasserstoffentwicklung:

$$\begin{aligned} p &= 114,0 \text{ Torr} \\ v &= 671,5 \text{ ml} & \text{daraus } n &= 4,17 \text{ mMol.} \\ T &= 294,7^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$

Anschliessend wurde in beiden Hydrolysaten der Chlorid-Gehalt durch Titration nach MOHR bestimmt.

Gefunden wurden

im THF-löslichen Teil;	6.16 mMol Cl^-
im THF-unlöslichen Teil;	10.22 mMol Cl^-
zusammen;	16.38 mMol Cl^- .

Ergebnis: Zu 4.08 mmol SiCl_4 ($= 16.32 \text{ mmol Cl}^-$) wurden 8.68 mmol Na gegeben, also 53.2% der theoretisch notwendigen Menge. Als Zwischenprodukte werden überhaupt keine in THF löslichen Substanzen mit Si-Si-Bindungen, wie z.B. höhere Chlorsilane, gebildet, da nur bei der Hydrolyse des unlöslichen Rückstandes Wasserstoff entwickelt wurde und zwar, bezogen auf die zugesetzte Natriummenge, 96.1% d.Th. Im Niederschlag sind jedoch Si-Cl-Bindungen vorhanden, da ein Gesamtgehalt an Chlorid von 10.22 mmol gefunden wurde, wovon nur 8.68 mmol NaCl sind.

5. Variation des Alkalimetalls

Versuch 17: Dehalogenierung von SiCl_4 mit Lithium /Tetraphenyläthylen / Tetrahydrofuran.

Darstellung der Lithiumlösung: Anstelle von Natrium wurden einige Lithium-schnitzel zu der TPÄ-Lösung gegeben, wobei diese sich zuerst dunkelgrün färbte, dann in blauviolett übergang, um schliesslich die gleiche tiefrote Farbe wie die Natriumlösung anzunehmen. Die Handhabung der Lösung unterschied sich sonst nicht von Versuch 11.

Durchführung: Die Umsetzung (in der Apparatur gemäss Abb. 3) verlief wie bei Anwendung der Natriumlösung (Versuch 11). Es fiel auf, dass das Reaktionsprodukt bei Erreichen des Endpunktes zusammenflockte und sich am Boden absetzte, während es sonst selbst nach tagelangem Stehen suspendiert blieb. Schon bei früheren Versuchen hatte sich gezeigt, dass die Substanz um so mehr Fremdbindungen enthält, je leichter sie ausflockt.

Hydrolyse: Es wurde 5proz. alkoholische Kalilauge zugegeben und der entwickelte Wasserstoff gemessen.

Einwaage an SiCl_4 : 358.9 mg' = 2.11 mmol.

Wasserstoffmenge: $p = 96.0 \text{ Torr}$
 $v = 663.5 \text{ ml}$ daraus $n = 3.48 \text{ mmol}$
 $T = 293.2^\circ\text{K}$ (82.6% d.Th.).

Versuch 17a: Wiederholung von Versuch 16.

Eine Wiederholung unter den gleichen Bedingungen ergab folgende Werte:

Einwaage an SiCl_4 : 359.7 mg = 2.12 mmol.

Wasserstoffmenge: $p = 97.0 \text{ Torr}$
 $v = 663.8 \text{ ml}$ daraus $n = 3.52 \text{ mmol}$
 $T = 293.7^\circ\text{K}$ (83.1% d.Th.).

Ergebnis: Die Lithiumlösung ist offenbar sehr viel unbeständiger als die Natriumlösung; durch Spaltung des THF entstehen Verbindungen vom Typ Li-OR, die mit SiCl_4 unter Bildung von Si-OR-Bindungen reagieren, wodurch der H_A -Wert des Reaktionsproduktes entsprechend erniedrigt wird.

Versuch 18: Dehalogenierung von SiCl_4 mit Kalium / Tetraphenyläthylen / Tetrahydrofuran.

Durchführung: Wie Versuch 16, an die Stelle von Lithium trat Kalium.

Hydrolyse: Mit 5proz. alkoholischer Kalilauge.

Wasserstoffmenge: $p = 109,5 \text{ Torr}$
 $v = 664,6 \text{ ml}$ daraus $n = 3,98 \text{ mMol.}$
 $T = 293,3^\circ \text{K}$

Bei einer Einwaage von $385,7 \text{ mg} = 2,27 \text{ mMol SiCl}_4$ sind das $87,7\%$ d.Th.

Ergebnis: Nach diesem Versuch liegt die Geschwindigkeit der Spaltung des THF durch Kalium zwischen der von Lithium und der von Natrium. Also gibt Natrium die beständigeste und damit die am besten geeignete Lösung.

III. Eigenschaften und Reaktionen der neuen Form des Siliciums

Versuch 19: Isolierung des Siliciums.

Durchführung: Darstellung des Siliciums wie bei Versuch 11. Ein Versuch, das Silicium durch Filtrieren und Auswaschen mit THF vom Tetraphenyläthylen zu befreien, schlug fehl, da das Silicium, je nach Durchlässigkeit der verwendeten Fritten, entweder mit durchlief oder die Fritte verstopfte. Bei der Darstellung des Siliciums wurde deshalb der Reaktionskolben R (Abb. 3) gegen ein zylindrisches Gefäß mit Kernschliff ausgetauscht, das genau in den Becher einer vorhandenen Zentrifuge passte. Durch mehrmaliges Zentrifugieren, Abdekantieren der klaren Lösung vom Bodensatz und Waschen mit reinstem THF lässt sich das TPÄ restlos entfernen. Der Kolben mit der THF-feuchten Substanz wird darauf an die HV-Apparatur angeschlossen und das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur vollständig abgepumpt. Man erhält ein schwarzbraunes Pulver, das aus einem Gemisch des Siliciums mit NaCl besteht.

IR-Spektrum des Siliciums: Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde das Silicium mit Nujol bzw. Hostafon zu einem Brei verrührt, wobei es sich nicht vermeiden liess, dass die Substanz kurzfristig mit Luft in Berührung kam. Das Spektrum zeigte ausser einer schwachen Bande bei 1052 cm^{-1} (Si-O-Bindung) keinerlei weitere Absorption, weder im kurzwelligeren Gebiet

(Si-H-Bande bei 2100 cm^{-1}) noch im langwelligen Bereich (ev. Si-Si-Bande).

Verhalten des Siliciums gegen Luftsauerstoff: Bringt man eine Probe des isolierten Siliciums an die Luft, so beginnt es sofort zu rauchen, um nach wenigen Augenblicken unter Aufglühen zu verbrennen. Die zurückbleibende gelbliche Substanz entwickelt mit Laugen keinen Wasserstoff mehr, es findet also vollständige Oxydation bis zur Stufe des SiO_2 statt.

Versuch 20: Reaktion des Siliciums mit Sauerstoff unter schonenden Bedingungen.

Durchführung: Das isolierte trockene Silicium verbrennt an der Luft spontan zu Siliciumdioxid (Versuch 19). Das Silicium wurde deshalb zwar nach Versuch 19 von der Lösung abgetrennt, dann jedoch noch feucht wieder in THF suspendiert. Über die Suspension wurde ein Strom sorgfältig getrockneten Sauerstoffs geleitet. Direktes Einleiten des Sauerstoffs in die Suspension bewährte sich nicht, da hierbei das THF schnell mitgerissen wurde, wodurch sich lösungsmittelfreie Substanz am Rand des Gefäßes absetzte, die sofort durchgreifend oxydiert wurde. Anfangs hellte sich die fast schwarze Farbe des Siliciums schnell auf, nach etwa einer Stunde war keine sichtbare Veränderung mehr festzustellen, es war eine hellbraune, gallertartige Substanz entstanden. Nach 5 (Versuch a), 15 (Versuch b), bzw. 30 (Versuch c) Stunden wurde die Sauerstoffzufuhr gesperrt und der Oxydationsgrad des Reaktionsproduktes durch Hydrolyse mittels methanolischer KOH bestimmt.

	Versuch a	Versuch b	Versuch c
Dauer (Std.)	5	15	30
Einwaage SiCl_4 (mg)	366.4	385.6	380.6
(mMol)	(2.16)	(2.27)	(2.24)
H_2 {	p (Torr)	650.5	550.5
	v (ml)	69.8	76.6
	T ($^{\circ}\text{K}$)	297.0	293.3
	n (mMol)	2.45	2.31
% H_2 bez. auf Si	56.8	50.8	48.9
Oxydationszahl des Si	+ 1.73	+ 1.97	+ 2.04

Ergebnis: Unter den angewandten Bedingungen wird das Silicium nur bis zu einer Zwischenstufe oxydiert. Der Oxydationsgrad des Produktes nimmt zwar mit der Versuchsdauer etwas zu; doch sieht es so aus, als ob eine Verbindung entsteht, in der das Silicium die Oxydationszahl +2 besitzt, und die unter den gewählten Bedingungen von Sauerstoff nicht weiter angegriffen wird.

Versuch 21: Reaktion des Siliciums mit Brom.

Durchführung: Das isolierte, trockene Silicium reagiert mit Brom unter Feuererscheinung. Um die Umsetzung unter kontrollierbaren Bedingungen durchführen zu können, wurde das Silicium (dargestellt nach Versuch 11 aus $389.0 \text{ mg} = 2.29 \text{ mMol SiCl}_4$, isoliert nach Versuch 19) in THF (bei den angewandten Bedingungen wird THF von Brom noch nicht angegriffen) suspendiert. Nachdem das Gefäß auf HV evakuiert war, wurde bei -78°C ein Überschuss an Brom zugegeben. Schon nach kurzer Zeit war eine klare, bromfarbene Lösung entstanden, Sobald diese sich auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurden alle flüchtigen Anteile, also das THF, überschüssiges Brom sowie eventuell entstandenes SiBr_4 , abkondensiert. Der Rückstand wurde zur Analyse der darin möglicherweise noch enthaltenen Siliciumbromide mit methanolischer KOH hydrolysiert (siehe unten, S. 63).

Isolierung und Analyse der Reaktionsprodukte im Flüchtigen

Das überschüssige Brom im Kondensat wurde durch Rühren mit etwas Quecksilber beseitigt. Alles Flüchtige wurde zur Abtrennung des SiBr_4 erneut in eine Falle hinein abkondensiert, die etwa 1 ml Pyridin enthielt. Es fiel eine feste weisse Verbindung aus, von der das Lösungsmittel sowie überschüssiges Pyridin abgezogen wurden; die letzten Spuren wurden durch Pumpen entfernt. Das Gefäß mit der Additionsverbindung wurde unter Stickstoff abgenommen, verschlossen und gewogen; Auswaage an Substanz: 764.1 mg . Die Verbindung wurde mit etwas Äthanol vorsichtig hydrolysiert und durch Zugabe von $40.0 \text{ ml } 0.25\text{n NaOH}$ vollständig zersetzt, wobei keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Nach Verkochen des freigesetzten Pyridins wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und das Bromid nach VOLHARD bestimmt, wobei $\frac{1}{5}$ Proben verwendet wurden.

Verbrauch: $12.18 \text{ ml } 0.1\text{n AgNO}_3\text{-Lösung}$.

In zwei weiteren Proben wurde der Verbrauch an NaOH bestimmt, indem mit 0.1n HCl zurücktitriert wurde.

Verbrauch: $12.17 \text{ ml } 0.1\text{n NaOH}$.

Da der NaOH-Verbrauch mit dem AgNO_3 -Verbrauch übereinstimmt, war das gesamte Bromid der Probe hydrolysierbar.

Insgesamt waren demnach $12.18 \cdot 0.1 \cdot 5 = 6.09 \text{ mMol} = 486.7 \text{ mg } (63.69\%)$ Bromid in der Additionsverbindung enthalten. Für $\text{SiBr}_4 \cdot 2 \text{ Py}$ errechnet sich ein Bromidgehalt von 63.18% .

Analyse des Rückstandes: Alle Siliciumbromide ausser SiBr_4 sind bei Zimmertemperatur nicht flüchtig. Falls solche Verbindungen bei der Reaktion des Siliciums mit Brom entstanden sind, müssten sie im Rückstand verblieben sein.

Zur Bestimmung des H_A -Wertes wurde zunächst 2n KOH/ CH_3OH zugegeben und das entstandene Gas abgetöplert. Nach Umpumpen über Silicagel ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} p &= 246.3 \text{ Torr} \\ v &= 26.05 \text{ ml} \quad \text{daraus } n = 0.349 \text{ mMol } H_2. \\ T &= 294.8^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des im Rückstand enthaltenen Bromids wurde zu dem Hydrolysegemisch dest. Wasser gegeben, das Methanol vorsichtig verkocht, mit verd. Salpetersäure angesäuert und das gesamte Halogen (Br^- aus Siliciumbromiden, Cl^- aus dem NaCl von der Si-Darstellung her) nach VOLHARD bestimmt:

Verbrauch auf $\frac{1}{5}$ Probe: 22.36 ml 0.1n AgNO_3 .

Halogen-Gehalt insgesamt: $22.36 \cdot 0.1 \cdot 5 = 11.18 \text{ mMol}$

Chlorid-Gehalt (SiCl_4 -Einwaage 2.29 mMol)

$$4 \cdot 2.29 = \underline{9.16 \text{ mMol}}$$

$$\text{Bromid-Gehalt} = 2.02 \text{ mMol.}$$

	H_2 gef. (mMol)	Br ber. (mMol)	Br gef. (mMol)
Si_2Br_6	0.349	$0.349 \cdot 6 = 2.094$	2.02
Si_3Br_8	0.349	$0.349 \cdot 4 = 1.396$	
$(\text{SiBr}_2)_x$	0.349	$0.349 \cdot 2 = 0.698$	

Ergebnis: Bei der Reaktion des Siliciums mit Brom sind unter den obigen Bedingungen (bei -78°C in THF) nur SiBr_4 und Si_2Br_6 entstanden, wie die Analysenergebnisse zeigen.

$$\begin{aligned} 764.1 \text{ mg } \text{SiBr}_4 \cdot 2 \text{ Py} &\text{ entsprechen } 1.51 \text{ mMol } \text{SiBr}_4 = 1.51 \text{ mMol Si} \\ 0.35 \text{ mMol } H_2 &\text{ aus dem Rückstand} = 0.35 \text{ mMol } \text{Si}_2\text{Br}_6 = \underline{0.70 \text{ mMol Si}} \end{aligned}$$

insgesamt also 2.21 mMol Si,
das sind 96.5% der SiCl_4 -Einwaage von 2.29 mMol.

Versuch 22: Reaktion des Siliciums mit Wasser, mit Methanol und mit Äthanol.

Durchführung: Das nach Versuch 11' dargestellte Silicium wurde direkt in der THF-Suspension mit stickstoff-gesättigtem dest. Wasser versetzt. Unter Aufschäumen trat sofort Hydrolyse ein, wobei schliesslich Kieselsäure ausfiel. Bei Zugabe von stickstoff-gesättigtem abs. Methanol oder Äthanol (absoluiert über den entsprechenden Mg-Alkoholaten) wurde das Silicium ebenfalls hydrolysiert. Hierbei entstand eine nur schwach getrübbte (NaCl!) Lösung, da mit den Alkoholen THF-lösliche Kieselsäureester gebildet werden. Die Wasserstoffwerte entsprachen denen, die bei alkalischer Hydrolyse erhalten wurden:

	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Einwaage SiCl ₄ (mg)	332.2	478.1	414.8
(mMol)	1.955	2.831	2.441
H ₂ {	p (Torr)	105.0	147.5
	v (ml)	664.7	669.0
	T (°K)	297.1	296.6
	n (mMol)	3.77	5.335
	% d.Th.	96.4	94.8
			95.6

Ergebnis: Die Hydroxylionen-Konzentration in reinem Wasser, Methanol oder Äthanol reicht bereits aus, um das Silicium in kurzer Zeit quantitativ zu hydrolysieren.

Versuch 23: Reaktion des Siliciums mit konz. Salzsäure.

Durchführung: Zu dem nach Versuch 19 dargestellten und isolierten, staubfeinen Silicium wurde im HV konz. Salzsäure aus einem Tropftrichter zugegeben. Unter starkem Aufschäumen entstand zunächst eine orange gefärbte, flockige Substanz, die sich im Verlauf einer Stunde nach Gelb aufhellte. Die Gasentwicklung liess zwar schnell nach, war jedoch auch nach 1 Std. noch nicht beendet. Ein Nebenversuch zeigte, dass selbst nach tagelangem Stehen die H₂-Bildung nicht gänzlich aufhörte. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde deshalb das Reaktionsprodukt bei diesem und den folgenden Versuchen stets nach etwa 1 Std. mit KOH/CH₃OH hydrolysiert (Versuche 23-28) bzw. von der Säure abgetrennt und isoliert (Versuche 29 und 30).

SiCl₄-Einwaage: 365.3 mg = 2.15 mMol.

Entstandene H₂-Menge: p = 275.0 Torr

v = 58.0 ml

T = 291.0°K

daraus n = 0.88 mMol

(20.5 % d.Th.).

Hydrolyse: Durch Zugabe von KOH/CH₃OH zu der salzsauren Suspension wurde das Reaktionsprodukt vollständig hydrolysiert.

Unter Gasentwicklung färbte es sich zunächst braun, um sich erst dann schnell nach Weiss hin aufzuhellen.

Entstandene H_2 -Menge: $p = 84,0$ Torr
 $v = 664,1$ ml daraus $n = 3,04$ mmol
 $T = 294,1$ °K (70,7% d.Th.).

Ergebnis: Konz. Salzsäure reagiert mit dem Silicium zu einer gelben Anlage-
rungsverbindung, wobei jedoch schon teilweise Oxydation unter Was-
serstoffentwicklung stattfindet.

Versuch 24: Reaktion des Siliciums mit 2n Salzsäure.

Durchführung: Wie Versuch 23. Die anfängliche Gasentwicklung bei Zugabe der Säure war nicht so stürmisch wie im vorigen Versuch.

SiCl₄-Einwaage: 388.9 mg = 2.28 mmol.

Entstandene H_2 -Menge: $p = 286.5 \text{ Torr}$
 $v = 40.8 \text{ ml}$ daraus $n = 0.64 \text{ mMol}$
 $T = 295.2^\circ\text{K}$ (13.9% d.Th.)

Hydrolyse: Wie bei Versuch 23.

Entstandene H₂-Menge: p = 99,4 Torr
v = 659.9 ml
T = 292.00K daraus n = 3.60 mmol
 (79.0% d.Th.).

Ergebnis: Durch Herabsetzung der Säurekonzentration (HCl-Konzentration) wird die Oxydation (Chlorierung) der Anlagerungsverbindung etwas zurückgedrängt.

Versuch 25: Reaktion des Siliciums mit 2n Salzsäure bei 0°C im Dunkeln.

Durchführung: Wie Versuch 23. Das Reaktionsgefäß (Zentrifugenglas) wurde mit schwarzem Papier umgeben und in ein Eisbad eingetaucht. Die Salzsäure wurde vorher ebenfalls auf 0°C gekühlt.

SiCl₄-Einwaage: 375.5 mg = 2.21 mMol.

Entstandene H₂-Menge: p = 115,5 Torr
v = 23,9 ml daraus n = 0,152 mmol
T = 295,0 °K (3,40% d.Th.).

Hydrolyse: Wie bei Versuch 23.

Entstandene H_2 -Menge: $p = 113.5 \text{ Torr}$
 $v = 668.9 \text{ ml}$ daraus $n = 4.09 \text{ mMol}$
 $T = 297.5^\circ K$ (92.6% d.Th.).

Ergebnis: Damit scheint bewiesen, dass es sich bei der Wasserstoffentwicklung während der Einwirkung von Salzsäure auf das Silicium um eine Chlorierung der durch Wasseranlagerung entstandenen Si-H-Bindungen handelt, die durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen weitgehend vermieden werden kann.

Versuch 26: Reaktion des Siliciums mit 0.5n Salzsäure bei $0^\circ C$ im Dunkeln.

Durchführung: Wie Versuch 23.

$SiCl_4$ -Einwaage: $384.2 \text{ mg} = 2.26 \text{ mMol}$.
Entstandene H_2 -Menge: $p = 314.5 \text{ Torr}$
 $v = 40.8 \text{ ml}$ daraus $n = 0.69 \text{ mMol}$
 $T = 298.1^\circ K$ (15.3% d.Th.).

Hydrolyse: Wie bei Versuch 23.

Entstandene H_2 -Menge: $p = 101.0 \text{ Torr}$
 $v = 662.0 \text{ ml}$ daraus $n = 3.64 \text{ mMol}$
 $T = 295.0^\circ K$ (80.5% d.Th.).

Ergebnis: Bei weiterer Erniedrigung der HCl-Konzentration nimmt die Wasserstoffentwicklung während der Anlagerungsreaktion wieder zu. Möglicherweise findet hier wegen der geringeren Säurekonzentration schon teilweise Hydrolyse des Siliciums wie im neutralen oder alkalischen Gebiet statt.

Versuch 27: Reaktion des Siliciums mit 3n HCl/ C_2H_5OH bei $0^\circ C$ im Dunkeln.

Durchführung: Wie Versuch 23. Die alkoholische Salzsäure wurde dargestellt durch Einleiten von HCl in abs. Äthanol (absolutiert über Mg-Alkoholat), das mit Eis gekühlt wurde. Die HCl-Konzentration wurde durch Titration mit 0.1n NaOH bestimmt. Das entstandene Reaktionsprodukt war orange gefärbt.

$SiCl_4$ -Einwaage: $365.1 \text{ mg} = 2.15 \text{ mMol}$.
Entstandene H_2 -Menge: $p = 145.5 \text{ Torr}$
 $v = 25.2 \text{ ml}$ daraus $n = 0.20 \text{ mMol}$
 $T = 291.4^\circ K$ (4.65% d.Th.).

Hydrolyse: Wie Versuch 23. Auch diese Verbindung färbte sich bei der Hydrolyse zunächst braun und hellte sich erst dann auf.

Entstandene H_2 -Menge: $p = 106.5 \text{ Torr}$
 $v = 660.1 \text{ ml}$ daraus $n = 3.88 \text{ mMol}$
 $T = 291.0^\circ\text{K}$ (90.3% d.Th.).

Ergebnis: Alkoholische Salzsäure reagiert wie wässrige Salzsäure, d.h. zu einer Anlagerungsverbindung von Äthanol an das Silicium.

Versuch 28: Reaktion des Siliciums mit 2n Schwefelsäure.

Durchführung: Wie Versuch 23.

$SiCl_4$ -Einwaage: $374.0 \text{ mg} = 2.20 \text{ mMol}$.
Entstandene H_2 -Menge: $p = 206.0 \text{ Torr}$
 $v = 33.4 \text{ ml}$ daraus $n = 0.38 \text{ mMol}$
 $T = 291.1^\circ\text{K}$ (8.6% d.Th.).

Hydrolyse: Wie Versuch 23.

Entstandene H_2 -Menge: $p = 101.5 \text{ Torr}$
 $v = 665.1 \text{ ml}$ daraus $n = 3.72 \text{ mMol}$
 $T = 291.0^\circ\text{K}$ (84.6% d.Th.).

Ergebnis: Verdünnte Schwefelsäure reagiert wie Salzsäure. Es handelt sich bei der Anlagerung also um eine für wässrige oder alkoholische Säuren allgemein charakteristische Reaktionsweise. Auch bei Verwendung von Schwefelsäure wird bei Zugabe der Säure etwas Wasserstoff entwickelt.

Versuch 29: Isolierung des Reaktionsproduktes der Anlagerung von Wasser an das Silicium.

Durchführung: Die Anlagerungsverbindung wurde nach Versuch 25 dargestellt, wobei $0.171 \text{ mMol } H_2$ (3.68% d.Th.) freigesetzt wurden. Die Einwaage an $SiCl_4$ betrug $394.5 \text{ mg} = 2.32 \text{ mMol}$. Eine Stunde nach Zugabe der 2n Salzsäure wurde die entstandene Anlagerungsverbindung durch mehrmaliges Zentrifugieren und Abdekantieren mit verd. Salzsäure gewaschen und schliesslich zur Befreiung vom Wasser mit äthanolischer Salzsäure behandelt. Alles Flüchtige wurde darauf am HV abgepumpt. Gewicht des trockenen Produktes 102.1 mg . Aus $2.32 \text{ mMol} = 64.9 \text{ mg Si}$ müssten theoretisch $85.8 \text{ mg } (H_2Si_2O)_x$ oder $106.7 \text{ mg } (HSiOH)_x$ entstehen.

Eigenschaften der Anlagerungsverbindung: Die Verbindung ist ein lockeres, hellgelbes, amorphes Pulver. Sie ist nicht merklich luftempfindlich, von Wasser wird sie nur sehr langsam zersetzt. Mit Laugen reagiert sie unter stürmischer Wasserstoffentwicklung, wobei sie sich zunächst braun färbt und erst dann aufhellt (Versuch 25). Im Hydrolysegemisch lässt sich kein Chlorid nachweisen, die Anlagerungsverbindung ist Cl-frei. Mit elementarem Brom reagiert sie unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

IR-Spektrum der Anlagerungsverbindung: Zur Aufnahme des Spektrums wurde die Substanz in Nujol suspendiert. Das Spektrum wurde im NaCl- und im CsBr-Bereich aufgenommen. Die gefundenen Banden mit möglicher Zuordnung:
 3260 cm^{-1} (O-H), 2220 cm^{-1} (Si-H?), 2085 cm^{-1} (Si-H),
 1595 cm^{-1} (O-H), 1062 cm^{-1} (Si-O), 696 cm^{-1} (?). Im CsBr-Bereich zeigt die Substanz keine Absorption.

Versuch 29a: Bromierung der Anlagerungsverbindung.

Darstellung der Anlagerungsverbindung: Wie bei Versuch 25, ausgehend von $373,6\text{ mg} = 2,20\text{ mmol SiCl}_4$. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch eingefroren und der entstandene Wasserstoff abgepumpt:

$$p = 120,5\text{ Torr}$$

$$v = 21,9\text{ ml} \quad \text{daraus } n = 0,144\text{ mmol (3,25\% d.Th.)}$$

$$T = 295,9^\circ\text{K}$$

Die Verbindung wurde isoliert, wie in Versuch 29 beschrieben.

Auswaage: $98,1\text{ mg}$. Theoretisch für $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O})_x$ $81,4\text{ mg}$
für $(\text{HSiOH})_x$ $102,2\text{ mg}$.

Durchführung der Bromierung: Zu der restlos trockenen Verbindung wurde nun im HV eine Lösung von Brom in CCl_4 (beide jeweils über P_2O_5 destilliert) gegeben. Es trat dabei keine sichtbare Reaktion ein. Nach drei Stunden wurde alles Flüchtige (Br_2 , CCl_4 sowie HBr) in eine Falle abkondensiert, in der durch Rühren mit Quecksilber das überschüssige Brom beseitigt wurde (vgl. Versuch 21). HBr und CCl_4 wurden wiederum abkondensiert und noch eingefroren mit einem Überschuss an $0,1\text{ n NaOH}$ versetzt. Nach dem Auftauen wurde alles CCl_4 vorsichtig abgedampft und dann der Überschuss an NaOH mit $0,1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ zurücktitriert. Die Titration des Bromids nach VOLHARD ergab einen

Verbrauch an 0.1n AgNO_3 -Lösung	11.85 ml
Verbrauch an 0.1n NaOH	12.05 ml

Als Mittelwert aus beiden Bestimmungen ergibt sich 11.95 ml,
das entspricht 1.195 mMol HBr.

Hydrolyse des Bromierungsproduktes: Das gelbe Bromierungsprodukt wurde mit KOH/ CH_3OH zersetzt.

Entstandene H_2 -Menge: $p = 72.5$ Torr daraus $n = 2.65$ mMol
 $v = 668.9$ ml (60.2% d.Th.).
 $T = 293.9^\circ\text{K}$

Bromid-Gehalt des Bromierungsproduktes: Das Reaktionsgemisch nach der Hydrolyse wurde mit Salpetersäure angesäuert und darauf das Bromid nach VOLHARD bestimmt. Verbrauch an 0.1n AgNO_3 -Lösung: 14.90 ml, das entspricht 1.490 mMol Bromid.

IR-Spektrum des Bromierungsproduktes: Bei einem weiteren Versuch wurde das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes der Bromierung im NaCl-Bereich aufgenommen. Es zeigte dieselben Absorptionsbanden wie das Spektrum der Anlagerungsverbindung selbst (Versuch 29). Insbesondere war auch die Si-H-Bande noch vorhanden.

Ergebnis: Die Gewichtszunahme bei der H_2O -Anlagerung ergibt ein Verhältnis $\text{Si} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.95$, also die Formel $(\text{HSiOH})_x$. Die Tatsache, dass die gefundene Gewichtszunahme etwas niedriger liegt als die berechnete, obwohl zu vermuten wäre, dass wegen eventuell anwesender Verunreinigungen eher ein zu hohes Gewicht gefunden wird, mag daran liegen, dass ein Teil der Si-OH-Gruppen in der für Silanole charakteristischen Weise unter Wasserabspaltung und Knüpfung von Si-O-Si-Bindungen miteinander reagiert hat.

Die Bromierung der Si-H-Bindungen unter Freisetzung von HBr ist gelungen, jedoch nur zu 54.3%, wenn die Formel $(\text{HSiOH})_x$ zu Grunde gelegt wird. Das IR-Spektrum des Bromierungsproduktes zeigt in der Tat, dass die Bromierung unvollständig geblieben ist, da die Si-H-Bande noch vorhanden ist.

Der Bromid-Gehalt im Rückstand ist um 0.295 mMol höher, als der HBr-Wert. Neben der Substitution der H-Atome ist also auch die Si-Si-Kette angegriffen worden, entweder durch Spaltung von Si-Si-Bindungen oder durch Reaktion endständiger Si-Atome.

Die Gesamtbilanz der Reaktion sieht folgendermassen aus (umgerechnet auf die jeweils entsprechenden H_2 -Mengen):

H₂ -Menge bei der Darstellung der Anlagerungsverbindung 0.144 mMol H₂
 Die HBr-Menge von 1.195 mMol entspricht 1.195 mMol H₂
 H₂ -Menge bei der Hydrolyse des Bromierungsproduktes 2.650 mMol H₂

Das Bromierungsprodukt enthält 1.490 mMol Br⁻
 Davon entspricht der HBr-Menge -1.195 mMol Br⁻

Es bleiben demnach 0.295 mMol Br⁻,
 denen 0.295 : 2 = 0.148 Si-Si-Bin-
 dungen entsprechen, bzw. 0.148 mMol H₂

Insgesamt also 4.137 mMol H₂

das sind 94.0% d.Th., ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit dem bei direk-
 ter Hydrolyse der Anlagerungsverbindung erhaltenen Ergebnis von 96.0% (Ver-
 such 25) steht.

Versuch 29b: Chlorierung der Anlagerungsverbindung.

Darstellung der Anlagerungsverbindung: Wie bei Versuch 25.

SiCl₄-Einwaage 380.1 mg = 2.24 mMol.

Bei der Darstellung entstandene H₂ -Menge:

p = 95.0 Torr
 v = 35.7 ml daraus n = 0.184 mMol
 T = 296.0°K (4.1% d.Th.).

Ausbeute an Substanz: 100.4 mg.
 Theoretisch 82.9 mg (H₂Si₂O)_x oder
 103.0 mg (HSiOH)_x.

Durchführung der Chlorierung: Das Zentrifugenglas mit der Anlagerungsverbin-
 dung wurde wieder an die HV-Apparatur ange-
 schlossen. Nachdem HV erreicht war, wurde eine Lösung von Chlor in CCl₄ (dar-
 gestellt durch Einleiten von trockenem Chlor in CCl₄ unter Eiskühlung; das CCl₄
 wurde vorher über P₂O₅ destilliert) aus einem Tropftrichter zugegeben; eine
 sichtbare Veränderung war dabei nicht festzustellen. Alles Flüchtige (Cl₂, CCl₄
 und HCl) wurde nach etwa drei Stunden abkondensiert, das Chlor wurde durch
 Reaktion mit Quecksilber entfernt, worauf HCl und CCl₄ vom Hg/Hg₂Cl₂ abkon-
 densiert wurden. Nach Zugabe eines Überschusses 0.1n NaOH wurde das CCl₄ ab-
 gedampft und darauf der Verbrauch an 0.1n NaOH durch Rücktitration mit 0.1n
 H₂SO₄ bestimmt. Die Titration des Chlorids nach MOHR ergab einen

Verbrauch an 0.1n AgNO_3 -Lösung von	20.65 ml
Verbrauch an 0.1n NaOH	20.07 ml
Aus beiden Bestimmungen ergibt sich als Mittelwert	20.29 ml,
das entspricht 2,029 mMol HCl.	

Hydrolyse des Chlorierungsproduktes: Bei der Hydrolyse des gelben Chlorierungsproduktes mit KOH/ CH_3OH trat die gleiche braune Zwischenfarbe auf wie bei der Hydrolyse der Anlagerungsverbindung selbst (Versuch 23).

Entstandene H_2 -Menge: $p = 471.0$ Torr
 $v = 59.5$ ml daraus $n = 1.51$ mMol
 $T = 297.9^\circ\text{K}$ (33.7% d.Th.).

Chlorid-Gehalt des Chlorierungsproduktes: Mit verd. Schwefelsäure wurde das Hydrolysegemisch neutralisiert, um das enthaltene Chlorid nach MOHR titrieren zu können. Der Verbrauch an 0.1n AgNO_3 -Lösung betrug, umgerechnet auf die Gesamtmenge, 31.05 ml, das sind 3,105 mMol Chlorid.

IR-Spektrum des Chlorierungsproduktes: Für die Aufnahme des IR-Spektrums wurde das Chlorierungsprodukt bei einem Nebenversuch isoliert. Das Spektrum zeigte keine Si-H-Bande im Bereich von 2000 bis 2225 cm^{-1} mehr, dafür trat eine neue Bande bei 800 cm^{-1} auf, die der Si-Cl-Bindung zugeordnet werden kann.

Ergebnis: Das im Vergleich zu Brom stärkere Oxydationsmittel Chlor hat, nach dem IR-Spektrum zu schliessen, alle Si-H-Bindungen substituiert. Die erhaltene HCl-Menge entspricht, bezogen auf $(\text{HSiOH})_x$, 90.6%. Wenn man weiter annimmt, dass der bei der Darstellung der Anlagerungsverbindung frei werdende Wasserstoff ebenfalls durch Chlorierung des an Silicium gebundenen Wasserstoffs durch HCl entsteht, ergibt sich ein Wert von $90.6 + 4.1 = 94.7\%$ bzw. ein Verhältnis $\text{Si}:\text{H} = 1:0.947$, d.h. praktisch an jedes Silicium-Atom ist ein Wasserstoff-Atom gebunden.

Der Chlorid-Gehalt des Chlorierungsproduktes von 3.105 mMol ist um 1.076 mMol höher als die erhaltene HCl-Menge von 2.029 mMol. Auch gegenüber den Si-Si-Bindungen zeigt sich also die grössere Oxydationskraft des Chlors im Vergleich zu Brom (vgl. Versuch 29a). Als Gesamtbilanz (wiederum umgerechnet auf die jeweils entsprechenden H_2 -Mengen) ergibt sich:

H ₂ -Menge bei der Darstellung der Anlagerungsverbindung	0.184 mMol H ₂
Die HCl-Menge von 2.029 mMol entspricht	2.029 mMol H ₂
H ₂ -Menge bei der Hydrolyse des Chlorierungsproduktes	1.510 mMol H ₂
Das Chlorierungsprodukt enthält	3.105 mMol Cl ⁻
Davon entspricht der HCl-Menge	<u>-2.029 mMol Cl⁻</u>
Es bleiben demnach	1.076 mMol Cl ⁻ ,
denen $1.076 : 2 = 0.538$ mMol Si-Si-Bindungen	
entsprechen, bzw.	0.538 mMol H ₂
Summe:	<u>4.261 mMol H₂ ,</u>

das sind 95,1% d.Th., d.h. die Übereinstimmung mit dem Resultat der direkten Hydrolyse der Anlagerungsverbindung (Versuch 25) ist sehr gut,

Versuch 30: Isolierung des Produktes der Anlagerung von Äthanol an das Silicium.

Durchführung: Die Anlagerungsverbindung wurde nach Versuch 27 dargestellt.

Nach einer Stunde wurde die alkoholische Salzsäure abkondensiert. Die zurückbleibende Anlagerungsverbindung kann von dem von der Siliciumdarstellung her beigemischten NaCl durch Auswaschen mit Wasser befreit werden, doch ist unsicher, ob dabei nicht ein teilweiser Austausch der OR- gegen OH-Gruppen stattfindet. Für die folgenden Untersuchungen wurde deshalb das NaCl-haltige Produkt verwendet.

Eigenschaften der Anlagerungsverbindung: Die Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften weitgehend der H₂O-Anlagerungsverbindung (Versuch 29). Sie unterscheidet sich von jener durch ihre hellorange Farbe.

IR-Spektrum der Anlagerungsverbindung: Das Spektrum wurde in Nujol und in Hostaflon im NaCl-Bereich aufgenommen. Die Banden mit Zuordnung:

2850 cm⁻¹ (C-H), 2080 cm⁻¹ (Si-H), 1443 cm⁻¹ (C-H), 1390 cm⁻¹ (C-H), 1052 cm⁻¹ (Si-O), 697 cm⁻¹ (?).

Versuch 30a: Chlorierung der Anlagerungsverbindung.

Darstellung der Anlagerungsverbindung: Wie bei Versuch 27, wobei 389.5 mg = 2.29 mMol SiCl₄ eingewogen wurden.

Nach einer Stunde wurde der entwickelte Wasserstoff abgepumpt, gleichzeitig

wurde die alkoholische Salzsäure abgezogen und in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen.

H ₂ -Menge:	p = 103.0 Torr	
	v = 32.1 ml	daraus n = 0.179 mMol
	T = 297.2 ^o K	(3.91% d.Th.).

Gewicht des Substanzgemischs vor Zugabe der Säure	
(theoretisch 599,7 mg Si + NaCl)	612.4 mg

Gewicht des Substanzgemischs nach der Anlagerung	722.8 mg
--	----------

Gewichtszunahme demnach	110.4 mg.
-------------------------	-----------

Gewichtszunahme theoretisch für (HSiOR) _x	106.2 mg
für (H ₂ Si ₂ O) _x	20.6 mg.

Durchführung der Chlorierung: Nachdem alles HCl/C₂H₅OH abkondensiert war, wurden die letzten Reste durch Pumpen am HV entfernt. Die Chlorierung wurde wie bei Versuch 29b durchgeführt.

Verbrauch an 0.1n AgNO ₃ -Lösung	20.64 ml
---	----------

Verbrauch an 0.1n NaOH	20.28 ml
------------------------	----------

Mittelwert:	20.46 ml
-------------	----------

Es sind also 2.046 mMol HCl entstanden.

Hydrolyse des Chlorierungsproduktes: Auch bei der Hydrolyse dieser Verbindung trat eine braune Zwischenfarbe auf.

Erhaltene H ₂ -Menge:	p = 450.5 Torr	
	v = 56.7 ml	daraus n = 1.40 mMol
	T = 293.0 ^o K	(30.6% d.Th.).

Chlorid-Gehalt des Chlorierungsproduktes: Das Hydrolysegemisch wurde neutralisiert und das Chlorid in $\frac{1}{5}$ Proben nach MOHR titriert.

Der Gesamtverbrauch an 0.1n AgNO ₃ -Lösung war 123.15 ml,	
entsprechend	12.315 mMol Cl ⁻

Davon ab für das enthaltene NaCl (aus 2.29 mMol SiCl ₄)	
4 • 2.29 =	-9.16 mMol Cl ⁻

Im Chlorierungsprodukt sind also enthalten	3.155 mMol Cl ⁻ .
--	------------------------------

Ergebnis: Nach den Resultaten dieses Versuches ist die Äthanol-Anlagerungs-
verbindung vollkommen analog der Wasser-Anlagerungsverbindung zu-
sammengesetzt. Die Gewichtszunahme ergibt ein Verhältnis von $\text{Si}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1.04$, also lautet die Summenformel $(\text{HSiOC}_2\text{H}_5)_x$. Die Tatsache, dass hier
die gefundene Gewichtszunahme die theoretisch errechnete übersteigt, lässt
darauf schliessen, dass der Wasserabspaltung zwischen den Si-OH-Gruppen
(Versuche 29, 29a und 29b) keine entsprechende Kondensation zwischen den
OR-Gruppen unter Ätherabspaltung entspricht. Ferner ist das Verhältnis
 $\text{Si}:\text{H} = 1:0.932$ ($89.3 + 3.9 = 93.2\%$). Eine teilweise Chlorierung der Si-Si-
Bindungen hat ebenfalls stattgefunden, wie der Chlorid-Gehalt des Chlorierungs-
produktes von 3.155 mMol zeigt, der um 1.109 mMol grösser ist als der HCl-
Wert von 2.046 mMol.

Die Gesamtbilanz (umgerechnet auf die entsprechenden H_2 -Mengen) zeigt fol-
gendes Bild:

H_2 -Menge bei der Darstellung der Anlagerungsverbindung	0.179 mMol H_2
Die HCl-Menge von 2.046 mMol entspricht	2.046 mMol H_2
H_2 -Menge bei der Hydrolyse des Chlorierungsproduktes	1.400 mMol H_2
Das Chlorierungsprodukt enthält	3.155 mMol Cl^-
Davon entsprechen der HCl-Menge	2.046 mMol Cl^-
Es bleiben demnach	<u>1.109 mMol Cl^-</u> ,

denen $1.109:2 = 0.554$ mMol Si-Si-Bindungen

entsprechen bzw.	<u>0.554 mMol H_2</u>
Gesamtmenge also	4.179 mMol H_2 ,

das sind 91.4% d.Th. Die direkte Hydrolyse ergab 94.95% d.Th. (Versuch 27).

Versuch 31: Verhalten des Siliciums gegen Chlorwasserstoff.

Durchführung: Zu dem Silicium, das aus 401.9 mg = 2.36 mMol SiCl_4 dar-
gestellt wurde (vgl. Versuch 19), wurde im HV eine grössere
Menge HCl zukondensiert. Der Kolben tauchte in ein -100°C -Bad, so dass das
Silicium in flüssigem Chlorwasserstoff suspendiert war (Dampfdruck etwa 250 Torr).
Nach vierstündigem Rühren wurde das Kältebad entfernt, die Substanz stand noch
über Nacht bei RT unter einem HCl-Dampfdruck von 560 Torr. Darauf wurde der
gesamte Gasraum mit der Töplerpumpe über eine -183°C -Falle, in der das HCl
zurückgehalten wurde, evakuiert. Es war eine geringe Menge Wasserstoff ent-
standen:

p = 111.5 Torr	
v = 19.0 ml	daraus n = 0.12 mMol
T = 293.0°K	(2.5% d.Th.).

Das Reaktionsprodukt war ein dunkelorange gefärbtes Pulver, das sich an der Luft nicht mehr entzündete, jedoch durch Hydrolyse von Si-Cl-Bindungen schwach rauchte.

Hydrolyse: Das Produkt wurde mit KOH/CH₃OH zersetzt.

Entstandene H₂-Menge: $p = 115.5 \text{ Torr}$
 $v = 672.5 \text{ ml}$ daraus $n = 4.20 \text{ mMol}$
 $T = 296.9^\circ\text{K}$ (89.1% d.Th.).

Die Chloridbestimmung im Rückstand ergab: 10.38 mMol Cl^-
NaCl-Menge von der Si-Darstellung her: -9.44 mMol Cl^-

Im Reaktionsprodukt sind also enthalten: 0.94 mMol Cl^- .

Ergebnis: Es wird zwar Chlorwasserstoff an das Silicium angelagert, jedoch keine stöchiometrische Menge. Die Wasserstoffentwicklung während der HCl-Einwirkung lässt sich wohl auch hier als Folge der Chlorierung von Si-H-Bindungen erklären (vgl. Versuche 23, 24 und 25). Danach sind von 2,36 mMol Si nur $0.94 - 0.12 = 0.82 \text{ mMol HCl}$ gebunden worden. Trotz dieser geringen Menge besitzt das Reaktionsprodukt ganz andere Eigenschaften als das Silicium selbst. Bei Wiederholungen dieses Versuches unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden immer etwas verschiedene Werte erhalten, die Ergebnisse lassen sich nicht genau reproduzieren.

Versuch 32: Verhalten des Siliciums gegen Methyljodid.

Durchführung: Das Silicium wurde aus 369.9 mg = 2.18 mMol dargestellt und isoliert, wie oben beschrieben (Versuch 19). Zu der trockenen Substanz wurde im HV ein Überschuss reinen Methyljodids gegeben und die Suspension 4 Std. bei RT gerührt. Danach wurde alles Methyljodid abkondensiert und zuletzt abgepumpt. Es blieb eine rotbraune, luftbeständige Substanz zurück. Die Gewichtszunahme betrug 134.8 mg, das entspricht 0.95 mMol CH₃J.

Hydrolyse: Zunächst wurde dest. Wasser zugegeben, es trat keine sichtbare Änderung ein. Erst durch Zusatz von KOH/CH₃OH wurde das Reaktionsprodukt unter H₂-Entwicklung hydrolysiert; dabei färbte es sich zunächst schwarz und hellte sich erst dann allmählich auf.

Wasserstoffmenge: $p = 93.5 \text{ Torr}$
 $v = 662.5 \text{ ml}$ daraus $n = 3.34 \text{ mMol (76.5\% d.Th.)}$
 $T = 297.9^\circ\text{K}$ bezogen auf die Si-Einwaage).

Im Hydrolyse-Rückstand wurde die Halogenmenge bestimmt.

Insgesamt wurden gefunden:	9.65 mMol
Davon sind NaCl:	8.72 mMol
Jodid-Gehalt somit:	0.93 mMol

Ergebnis: Methyljodid reagiert mit dem Silicium nicht in einem stöchiometrischen Verhältnis, doch wird Methyljodid gebunden (0.94 mMol CH_3J auf 2.18 mMol Si). Die Versuchsergebnisse sind nicht genau reproduzierbar, andere Versuche, bei denen die Bedingungen nur geringfügig geändert wurden, ergaben z.B. H_A -Werte von 63.4 bzw. 79.1% d.Th. Das Ergebnis dieses Versuches ähnelt dem des vorhergehenden (Einwirkung von HCl auf das Silicium).

Versuch 33: Thermische Behandlung des Siliciums.

Durchführung: Das Silicium wurde nach Versuch 19 dargestellt und isoliert.

Alle an dem Pulver (zum Zerkleinern der Substanz diente der Rührmagnet im Zentrifugenglas als "Kugelmühle") haftenden, bei RT flüchtigen Anteile wurden während zweier Tage am HV abgepumpt. Die Substanz wurde darauf unter Stickstoff in einen Quarzkolben eingefüllt, wobei nicht zu vermeiden war, dass geringe Mengen an den Wänden des Zentrifugenglases zurückblieben. Der Kolben wurde an die HV-Apparatur angeschlossen und mit einer Schenkelfalle und einem Manometer verbunden. Nachdem HV erreicht war, wurde der Kolben in einem Aluminiumblock erhitzt; die Temperatur im Block wurde dabei mit einem Thermoelement gemessen:

Zeit (Min.)	0	5	10	15	20	25	30	45	60
Temp. (°C)	RT	150	220	360	500	550	600	605	605
Druck (Torr)	0	0	5	12	18	25	28	33	35

Zeit (Min.)	90	120	150	180	210	300
Temp. (°C)	600	590	590	600	600	RT
Druck (Torr)	36	36	38	38	38	30

Einwaage an SiCl_4 : 400.2 mg = 2.35 mMol.

In den Quarzkolben eingewogene Menge: 615.5 mg.

Gewicht nach der thermischen Behandlung: 591.4 mg.

Glühverlust demnach: 24.1 mg.

Das bei der thermischen Behandlung entstandene Gasgemisch wurde aufgetrennt, indem die Apparatur zur Töplerpumpe geöffnet wurde, wobei die kondensierbaren Anteile in der mit flüssiger Luft gekühlten Schenkelfalle zurückgehalten wurden.

Nicht kondensierbare Bestandteile:

$p = 23.5 \text{ Torr}$
 $v = 40.5 \text{ ml}$ daraus $n = 0.052 \text{ mmol}$.
 $T = 296.0^\circ\text{K}$

Die kondensierbare Substanz (Schmelzpunkt etwa bei -105°C) wurde aus der Schenkelfalle in den Volumenmesskolben kondensiert:

$p = 15.6 \text{ Torr}$
 $v = 365.2 \text{ ml}$ daraus $n = 0.308 \text{ mmol}$.
 $T = 296.3^\circ\text{K}$

Der Schmelzpunkt von THF liegt bei -108°C ⁴⁴). Die gefundene Menge entspricht 22.2 mg THF, die Menge an Unkondensierbarem entspricht 1.45 mg Stickstoff (um den es sich wahrscheinlich handelt), zusammen also 23.6 mg. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Glühverlust von 24.1 mg.

Eigenschaften des Siliciums nach der thermischen Behandlung

Farbe: unverändert schwarzbraun

Chemisches Verhalten des Siliciums:

Gegen Luftsauerstoff: das Silicium entzündet sich an der Luft sofort, genau wie vor dem Tempern

Gegen Brom: Reaktion unter Feuererscheinung

Gegen KOH/CH₃OH: erst bei Siedehitze langsame Hydrolyse

Gegen Wasser, Methanol, Äthanol: keinerlei Reaktion

Gegen 2n wässr. Salzsäure: keinerlei Reaktion.

Ergebnis: Bei mehrstündigem Erhitzen des Siliciums im HV auf 600°C beträgt der Glühverlust, bezogen auf die in dem Substanzgemisch ($\text{Si} + 4 \text{ NaCl}$) vorhandene Silicium-Menge, etwa 35.0 Gew.%. Es werden nur zu Anfang flüchtige Substanzen abgegeben, wobei es sich fast ausschliesslich um THF handelt, wie der Schmelzpunkt und der Vergleich der erhaltenen Molmenge mit dem ausgewogenen Glühverlust zeigen. Die Menge von 0.308 mmol THF steht in keinem stöchiometrischen Verhältnis zu der Siliciummenge von 2.35 mmol. Es handelt sich vermutlich um an der Oberfläche adsorbiertes Lösungsmittel.

Während sich die Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff und Brom nicht geändert hat, ist die sonstige chemische Reaktionsfähigkeit des Siliciums durch die Behandlung auf 600°C verloren gegangen.

IV. Versuche zur Reduktion anderer Siliciumverbindungen

Versuch 34: Einwirkung von Natrium /Tetraphenyläthylen/ Tetrahydrofuran auf Si_2Cl_6 .

Durchführung: Wie Versuch 11; die Reduktion verlief genau wie die von SiCl_4 .

Hydrolyse: Wasserstoffmenge:

$$\begin{aligned} p &= 145.0 \text{ Torr} \\ v &= 661.8 \text{ ml} & \text{daraus } n &= 5.21 \text{ mmol}, \\ T &= 295.4^\circ\text{K} \end{aligned}$$

das sind 94.5% d.Th., da die Einwaage an Si_2Cl_6 371.1 mg = 1.38 mmol betrug.

Ergebnis: Es entsteht das gleiche Reaktionsprodukt, nämlich elementares Silicium, gleichgültig ob SiCl_4 oder ob Si_2Cl_6 eingesetzt wird. SiCl_4 ist jedoch wegen seiner leichteren Zugänglichkeit und seiner grösseren Flüchtigkeit (schnellerer Transport in der HV-Apparatur) vorzuziehen.

Versuch 35: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf SiBr_4 .

Durchführung: Wie Versuch 11. Das erhaltene Produkt war wesentlich heller gefärbt als das der Dehalogenierung von SiCl_4 ; beim Umschlagspunkt schliesslich bildete sich ein gelber käsiger Niederschlag, wobei die überstehende Lösung schwach rosa gefärbt war. Es wurden 25.8 ml der Natriumlösung, die 0.280 m war, verbraucht, das sind 7.32 mmol Na.

Einwaage an SiBr_4 : 649.0 mg = 1.84 mmol.

Somit wurden genau 4.0 Mol Na auf 1 Mol SiBr_4 verbraucht.

Hydrolyse: Bei der Zugabe von 5proz. alkoholischer KOH vertiefte sich die Farbe des Produktes zuerst nach orange, dann trat allmählich Aufhellung ein, wobei sich langsam Wasserstoff entwickelte:

$$\begin{aligned} p &= 413.5 \text{ Torr} \\ v &= 57.4 \text{ ml} & \text{daraus } n &= 1.28 \text{ mmol} \\ T &= 296.0^\circ\text{K} & & (34.8\% \text{ d.Th.}). \end{aligned}$$

Ergebnis: Die Natriumlösung reagiert quantitativ mit dem angebotenen Halogen, Das Aussehen des Reaktionsproduktes sowie die alkalische Hydrolyse zeigen jedoch, dass nicht elementares Silicium entstanden ist, sondern eine Verbindung, die in ganz beträchtlichem Ausmass Si-OR-Gruppen enthält, welche durch Reaktion des THF mit SiBr_4 entstanden sein müssen.

Versuch 35a: Zur Frage der Spaltung von Tetrahydrofuran durch SiBr_4 .

Durchführung: Wie Versuch 12.

532.0 mg = 1.53 mmol SiBr_4 wurden zu ca. 7 ml reinstem THF kondensiert und nach 2 Stunden mit Äthanol und dann mit 0.1n NaOH versetzt. Nach Verkochen des THF wurde mit 0.1n HCl zurücktitriert.

Verbrauch an 0.1n NaOH: 24.0 ml.

Die Gesamtprobe enthielt also 2.40 mmol hydrolysierbares Bromid gegenüber einer Einwaage von 6.12 mmol, das sind nur noch 39.5%.

Ergebnis: Der Versuch bestätigt eindeutig, dass das Ergebnis von Versuch 35 auf Spaltung des THF durch SiBr_4 zurückzuführen ist.

Versuch 36: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf $(\text{SiBr}_2)_x$.

Durchführung: Wie bei Versuch 11. Das $(\text{SiBr}_2)_x$ wurde unter Stickstoff eingewogen und in etwas reinem Benzol gelöst. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen der Natrium-Komplexlösung fiel ein braunroter Niederschlag aus, am Äquivalenzpunkt war das Produkt dunkelbraun gefärbt.

Bei einer Einwaage an $(\text{SiBr}_2)_x$ von 849.1 mg = 4.52 mmol wurden 28.5 ml der 0.231m Natriumlösung verbraucht, das sind 8.89 mmol (98.3%).

Hydrolyse: Das Reaktionsprodukt wurde durch Zutropfen von 5proz. methanolischer KOH hydrolysiert. Im Verlauf der Reaktion wurde die Substanz unter Wasserstoffentwicklung völlig weiss.

Wasserstoff: $p = 158.5 \text{ Torr}$
 $v = 670.7 \text{ ml}$ daraus $n = 5.76 \text{ mmol}$
 $T = 295.7^\circ\text{K}$ (63.7% d.Th.).

Ergebnis: Auch hier reagiert die Natrium/TPÄ/THF-Lösung quantitativ mit dem Halogen des $(\text{SiBr}_2)_x$. Das Resultat der alkalischen Hydrolyse zeigt aber, dass - ähnlich wie bei der Dehalogenierung von SiBr_4 - nicht elementares Silicium, sondern durch Spaltung des THF eine Substanz mit Si-OR-Bindungen entstanden ist.

Versuch 36a: Zur Frage der Spaltung von Tetrahydrofuran durch $(\text{SiBr}_2)_x$.

Durchführung: 523.9 mg = 2.78 mmol $(\text{SiBr}_2)_x$ wurden unter Stickstoff eingewogen und in 3 ml Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 20 ml = 246 mmol THF gegeben; bei den ersten Tropfen bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der sich im Überschuss jedoch wieder auflöste. Innerhalb von 20 Minuten erstarrte diese Lösung unter schwacher Erwärmung zu einer durch-

sichtigen, gelben Masse von gummiartiger Konsistenz. Nach mehrtägigem Stehen wurden alle flüchtigen Bestandteile über eine mit flüssiger Luft gekühlte Schenkelfalle im HV abgezogen, wobei das Polymerisat mit einem Fön gelinde erwärmt wurde. Es sammelten sich in der Falle nur 4.6 ml Flüssigkeit, in der sich auch nach einem Aufschluss mit Natrium kein Bromid nachweisen liess. Mit Wasser wurde alles THF ausgeschüttelt, es blieb eine Schicht von 2.8 ml Benzol zurück, also fast die eingesetzte Menge.

Der Rückstand wurde mit 50 ml dest. Wasser 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich eine weisse, klebrige, stark hydrophobe Substanz, von der abfiltriert wurde. Das wässrige Filtrat reagierte nicht sauer, mit Silbernitratlösung trat nur eine schwache Opaleszenz auf.

Ergebnis: Das gesamte Brom des $(\text{SiBr}_2)_x$ ist unter Spaltung des THF vom Silicium an den Kohlenstoff gewandert. Gleichzeitig hat dabei eine katalytische Menge $(\text{SiBr}_2)_x$ (1.13 Mol%) eine vollständige Polymerisation des THF bewirkt, wie sie bei der Reaktion von SiBr_4 mit THF nicht beobachtet wurde. Die geringe Menge Benzol, die als Lösungsmittel anwesend war, hat dabei offensichtlich keine Rolle gespielt, da diese fast vollständig zurückgewonnen werden konnte.

Versuch 36b: H_A -Wert des Polymerisates.

Durchführung: Wie beim vorhergehenden Versuch.

Einwaage: 751.7 mg = 4.00 mMol $(\text{SiBr}_2)_x$.

Hydrolyse: Das gelbe, feste Polymerisat wurde mit 5proz. alkoholischer KOH versetzt. Unter Wasserstoffentwicklung bildete sich eine milchig-weiße Suspension.

p = 99.5 Torr

v = 665.8 ml daraus n = 3.61 mMol (90.0% d.Th.).

T = 294.2°K

Ergebnis: Der H_A -Wert des $(\text{SiBr}_2)_x$ hat sich bei der THF-Polymerisation wenig geändert. Es hat also nur eine Umwandlung der Si-Br-Bindungen in Si-OR-Bindungen stattgefunden, die freien Si-Valenzen sind gegenüber Heteroatomen nicht betätigt worden. Eine Si-Si-Verknüpfung unter Übergang in den vierbindigen Zustand dagegen kann nicht ausgeschlossen werden.

Versuch 37: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf SiH_4 .

Durchführung: Wie bei Versuch 11. Eine abgemessene SiH_4 -Menge (2.57 mMol) wurde in den Reaktionskolben R zu einigen ml THF kondensiert.

Nachdem die Lösung sich auf RT erwärmt hatte, wurden zwei Tropfen der Natrium-Komplexlösung zugegeben. Die rote Farbe verschwand auch nach längerem Stehen nicht.

Ergebnis: SiH_4 setzt sich mit der Natrium-Komplexlösung nicht um.

Versuch 38: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Durchführung: Wie bei Versuch 11. Eine abgewogene Menge $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ wurde in den Reaktionskolben R gegeben und in etwas THF, das dazu kondensiert wurde, gelöst. Durch Zugabe eines Tropfens der Natrium-Komplexlösung wurde die ganze Lösung rot gefärbt, die rote Farbe blieb auch über längere Zeit erhalten.

Ergebnis: $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ reagiert nicht mit der Natrium-Komplexlösung.

Versuch 39: Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Durchführung: Wie Versuch 11. Zu $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ bzw. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ in THF wurden jeweils zwei Tropfen Natriumlösung gegeben. Die Lösung wurde nicht entfärbt, auch nach mehrtägigem Stehen nicht.

Ergebnis: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ reagieren mit der Natriumlösung überhaupt nicht.

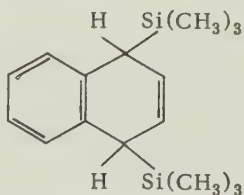
Zusammenfassung

I. Aufgabenstellung

1. Auf Grund bereits bekannter Tatsachen, insbesondere der Siloxenbildung aus CaSi_2 und Salzsäure, sowie aus theoretischen Überlegungen heraus ist die Existenz einer anlagerungsfähigen Form des Siliciums, möglicherweise mit inerten s-Elektronen, wahrscheinlich. Es war die Aufgabe gestellt, die Darstellung eines solchen Siliciums durch Ligandenentzug aus Siliciumverbindungen SiX_4 bei tiefer Temperatur zu versuchen. In Frage kam vor allem die Dehalogenierung von Siliciumhalogeniden mittels Alkalimetall-Lösungen.

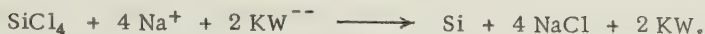
II. Versuche zur Darstellung von Silicium bei und unterhalb Raumtemperatur

2. Versuche mit einer Lösung von Natrium-Kalium-Legierung in Monoglym zeigten, dass diese für den vorliegenden Zweck zu unbeständig und von zu geringer Konzentration ist. Deshalb wurden Versuche mit Alkalimetall-Lösungen in polaren Äthern bei Anwesenheit bestimmter aromatischer Kohlenwasserstoffe unternommen. Die Konstitution sowie die chemischen Eigenschaften dieser Lösungen werden beschrieben und in Parallele gesetzt zu denen der Alkalimetall-Lösungen in flüssigem Ammoniak.
3. Das System Natrium/Naphthalin/Monoglym setzt sich bei Raumtemperatur oder bei -78°C mit SiCl_4 genau im Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{Na} = 1 : 4$ um, das Reaktionsprodukt ist jedoch nur zu rund 75% alkalisch hydrolysisierbar, weil durch Teilnahme des Naphthalins an der Umsetzung Si-C-Bindungen gebildet werden.
4. Diese Annahme wird bestätigt durch einen Modellversuch: Natrium/Naphthalin/Tetrahydrofuran gibt mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ statt Hexamethyldisilan $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydronaphthalin



Durch Einwirkung von Natrium/Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ lässt sich dagegen Hexamethyldisilan $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ darstellen. Dieses System ist also für die Dehalogenierung von Siliciumverbindungen geeignet.

5. Dementsprechend lässt sich SiCl_4 bei Zimmertemperatur und auch bei -78°C mit einer Lösung von Natrium in Tetraphenyläthylen/Tetrahydrofuran quantitativ dehalogenieren:



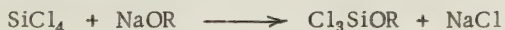
Die Dehalogenierung führt nicht über niedermolekulare Siliciumchloride $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ als Zwischenstufe, es wird sofort eine braune, unlösliche Substanz gebildet.

6. Bei der Umsetzung finden, wenn auch in ganz untergeordnetem Ausmass, zwei Nebenreaktionen statt:

1. SiCl_4 spaltet Tetrahydrofuran:



2. Die Natriumlösung selbst zersetzt sich unter Ätherspaltung, wobei Natrium-Sauerstoff-Verbindungen NaOR entstehen, die mit dem SiCl_4 gemäss



reagieren. Wenn Kalium oder Lithium an die Stelle des Natriums tritt, ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion grösser, Natrium ist deshalb vorzuziehen.

Durch diese beiden Nebenreaktionen enthält das Silicium zu etwa 4% Si-OR-Bindungen.

III. Eigenschaften und Reaktionen der neuen Form des Siliciums

7. Das dargestellte Silicium ist eine dunkelbraune, amorphe Substanz, die in Tetrahydrofuran suspendiert bleibt. Durch Zentrifugieren, Auswaschen mit Tetrahydrofuran und Abpumpen des Lösungsmittels am HV lässt es sich im Gemisch mit Kochsalz isolieren. Eine Befreiung vom NaCl gelingt nicht, da alle dafür in Frage kommenden Lösungsmittel so polar sind, dass sie das Silicium angreifen.
8. Mit verdünnten Laugen, Wasser, Methanol und Äthanol reagiert das Silicium unter H_2 -Entwicklung zu Kieselsäure bzw. Kieselsäureestern:

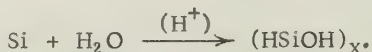


9. An der Luft verglüht das Silicium zu Siliciumdioxid:

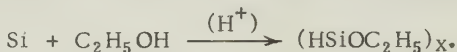


Wird die Oxydation jedoch unter äusserst schonenden Bedingungen (Überleiten von Sauerstoff über eine Suspension des Siliciums in Tetrahydrofuran) durchgeführt, so bleibt die Umsetzung bei einer Verbindung mit der Oxydationsstufe +2 des Siliciums stehen ("SiO").

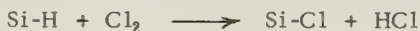
10. Auch mit Brom reagiert das Silicium bei Raumtemperatur unter Feuererscheinung. Noch bei -78°C setzt es sich glatt mit Brom um, wobei nur SiBr_4 und Si_2Br_6 , etwa im Molverhältnis 4:1, entstehen.
11. Mit wässrigen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) reagiert das Silicium unter Wasseranlagerung:



Mit äthanolischer Salzsäure verläuft die Reaktion analog:



Die Formeln der Verbindungen konnten durch Bestimmung der Gewichtszunahme bei der Anlagerungsreaktion, durch Messung des Hydrolysewasserstoffs, durch Titration des bei der vollständigen Chlorierung der Si-H-Bindungen gemäss



entstehenden Chlorwasserstoffs sowie durch die IR-Spektren bewiesen werden. Mit Brom setzt sich trockenes $(\text{HSiOH})_x$ unter Feuererscheinung um, in CCl_4 -Suspension werden die Si-H-Bindungen jedoch nur teilweise von Brom substituiert. Die Verbindung $(\text{HSiOH})_x$ wird am besten durch Einwirkung von 2n Salzsäure auf das Silicium bei 0°C im Dunkeln dargestellt, da die Si-H-Bindungen auch durch HCl chloriert werden; diese Reaktion wird durch Licht, höhere Temperatur und grössere HCl-Konzentration begünstigt.

$(\text{HSiOH})_x$ ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, das nicht merklich luftempfindlich ist und von Wasser nur sehr langsam angegriffen wird. $(\text{HSiOC}_2\text{H}_5)_x$ ist blassorange gefärbt, unterscheidet sich sonst aber nicht von $(\text{HSiOH})_x$.

12. Die neue Form des Siliciums ist also tatsächlich anlagerungsfähig. Sie besitzt latentes Bindevermögen wie Verbindungen mit C-C-Doppelbindung. Der 1,2-Addition an Äthylene entspricht eine 1,1-Addition an das Silicium,

da bei letzterem Doppelbindungen nicht möglich sind; es zeigt Donor- und Acceptoreigenschaften am gleichen Zentrum. Es wird zweibindig mit einem inerten Elektronenpaar an jedem Siliciumatom formuliert.

13. Methyljodid und Chlorwasserstoff werden nicht in einem stöchiometrischen Verhältnis angelagert, es ergeben sich Molverhältnisse $\text{HCl}:\text{Si}$ zwischen 0.28:1 und 0.44:1 und $\text{CH}_3\text{J}:\text{Si} = 0.43:1$. Die Reaktionsprodukte besitzen keine Ähnlichkeit mehr mit dem Silicium. Es kann noch nicht gesagt werden, warum diese Verbindungen nicht quantitativ an das Silicium angelagert werden.
14. Nach Erhitzen auf 600°C ist das Silicium zwar noch pyrophor, auch mit Brom reagiert es noch bei Raumtemperatur, die charakteristischen Anlagerungsreaktionen gibt es jedoch nicht mehr, der besondere Bindungszustand des Siliciums geht offensichtlich bei höherer Temperatur in den des normalen Siliciums über.

IV. Versuche zur Reduktion anderer Siliciumverbindungen

15. Die Dehalogenierung von Si_2Cl_6 mit Natrium /Tetraphenyläthylen /Tetrahydrofuran verläuft wie die von SiCl_4 , es wird elementares Silicium erhalten.
16. SiBr_4 dagegen spaltet Tetrahydrofuran viel schneller als SiCl_4 , so dass ein Produkt gebildet wird, das neben Si-Si-Bindungen über 60% Si-OR-Bindungen besitzt.
17. Auch Siliciumdibromid $(\text{SiBr}_2)_x$ spaltet Tetrahydrofuran; gleichzeitig bewirkt es aber eine katalytische Polymerisation des Tetrahydrofurans, deren Mechanismus diskutiert wird. Die Reaktion beweist, dass $(\text{SiBr}_2)_x$ Lückereigenschaften hat. $(\text{SiBr}_2)_x$ ist also nicht das Endglied der Reihe der homologen Bromsilane $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$, sondern besitzt offensichtlich eine koordinationspolymere Struktur.
18. $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, SiH_4 und $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ setzen sich mit Natrium / Tetraphenyläthylen /Tetrahydrofuran nicht um.

Literaturverzeichnis

- 1) J.J. Berzelius, Pogg. Ann. 1, 169 (1824).
- 2) W. Manchot, H. Funk, Ber. 63, 1441 (1930).
- 3) W. Manchot, Z. anorg. Chem. 120, 277 (1922).
- 4) W. Manchot, Z. anorg. Chem. 124, 333 (1922).
- 5) R. Schwarz, A. Köster, Z. anorg. Chem. 270, 2 (1952).
- 6) W. Manchot, K. Heinrich, H. Funk, Ber. 54, 3107 (1921).
- 7) J.v. Bonin, Diplomarbeit, München (1958).
- 8) H. Kautsky, L. Haase, Z. Naturf., 8b, 45 (1953).
- 9) H. Kautsky, L. Haase, Chem. Ber. 86, 1226 (1953).
- 10) E. Bonitz, Chem. Ber. 94, 220 (1961).
- 11) H. Kautsky, Z. anorg. Chem. 117, 209 (1921).
- 12) L. Kreuzbichler, Dissertation, München (1961).
- 13) E. Staude, Dissertation, München (1960).
- 14) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1959), S. 41.
- 15) J.L. Gay-Lussac, L.J. Thenard, Gilb. Ann. 30, 363 (1808).
- 16) H. Davy, Gilb. Ann. 35, 440 (1810).
- 17) F. Wöhler, Pogg. Ann. 11, 146 (1827).
- 18) Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin (1960), S. 167.
- 19) T.P. Whaley, A.P. 2 716 057 (1955), A.P. 2 687 951 (1954).
- 20) J.L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc. 1957, 209.
- 21) W.C. Fernelius, G.W. Watt, Chem. Rev. 20, 195 (1937).
- 22) M. Berthelot, Ann. Chim. (4) 12, 155 (1867).
- 23) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, Ber. 47, 473 (1914).
- 24) W. Schlenk, E. Bergmann, Lieb. Ann. 463, 1 (1928).
- 25) T.L. Chu, S.C. Yu, J. Am. Chem. Soc. 76, 3367 (1954).
- 26) N.D. Scott, J.F. Walker, V.L. Hansley, J. Am. Chem. Soc. 58, 2442 (1936).
- 27) N.D. Scott, A.P. 2 119 493 (1936).
- 28) C.B. Wooster, F.B. Smith, J. Am. Chem. Soc. 53, 179 (1931).
W. Hückel, H. Bretschneider, Lieb. Ann. 540, 157 (1939).
- 29) N.D. Scott, A.P. 2 177 412 (1939).
- 30) M.P. Brown, G.W.A. Fowles, J. Chem. Soc. 1958, 2811.
- 31) D.E. Paul, D. Lipkin, S.I. Weissmann, J. Am. Chem. Soc. 78, 116 (1956).
- 32) A.D. Petrov, T.L. Chernysheva, Doklady Akad. Nauk SSSR 89, 73 (1953); Ref. in C.A. 48, 3916 (1954).
- 33) E. Müller, G. Röscheisen, Chem. Ber. 90, 543 (1957).
- 34) E. Wiberg, W. Sütterlin, Z. anorg. Chem. 202, 22 (1931).
- 35) J.D. Edwards, M.F. Lappert, W. Gerrard, J. Chem. Soc. 1957, 348.
- 36) H. Bipp, Diplomarbeit, München (1959).
- 37) H. Hock, F. Ernst, Chem. Ber. 92, 2732 (1959).

- 38) E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie,
Berlin - Göttingen - Heidelberg, S. 173 (1957).
- 39) U. Wannagat, R. Schwarz, Z.anorg.Chem, 277, 73 (1954).
- 40) H. Kautsky, Kolloid-Z. 102, 1 (1943).
- 41) H. Kautsky, Z.Naturf. 7b, 174 (1952).
- 42) M. Schmeisser, M. Schwarzmann, Z.Naturf. 11b, 278 (1956).
- 43) N. Wiberg, Diplomarbeit, München (1959).
- 44) H.H. Sisler, H.H. Batey, B. Pfahler, R. Mattair, J. Am. Chem. Soc. 70,
3821 (1948).
- 45) H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem. 72, 927 (1960).
- 46) O. Stecher, unveröff.; s. I. Mölter, Diplomarbeit, München (1959).
- 47) H. Remy, Lehrbuch der anorg. Chemie, Bd. 1, Leipzig (1960).
- 48) H. Böhme, W. Schürhoff, Chem. Ber. 84, 41 (1951).
- 49) R. Kutschenreuter, Frdl. 13, 299 (1916/21).
- 50) Org. Synth. 31, 104 (1951).
- 51) J.H. Ziegler, Ber. 21, 779 (1888).
- 52) J.F. Norris, R. Thomas, B.M. Brown, Ber. 43, 2940 (1910).
- 53) A.E. Finholt, A.C. Bond jr., K.E. Wilzbach, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem.
Soc. 69, 2692 (1947).
- 54) A. Polis, Ber. 18, 1540 (1885).
- 55) M.E. Rinck, C. r. 197, 49 (1933).

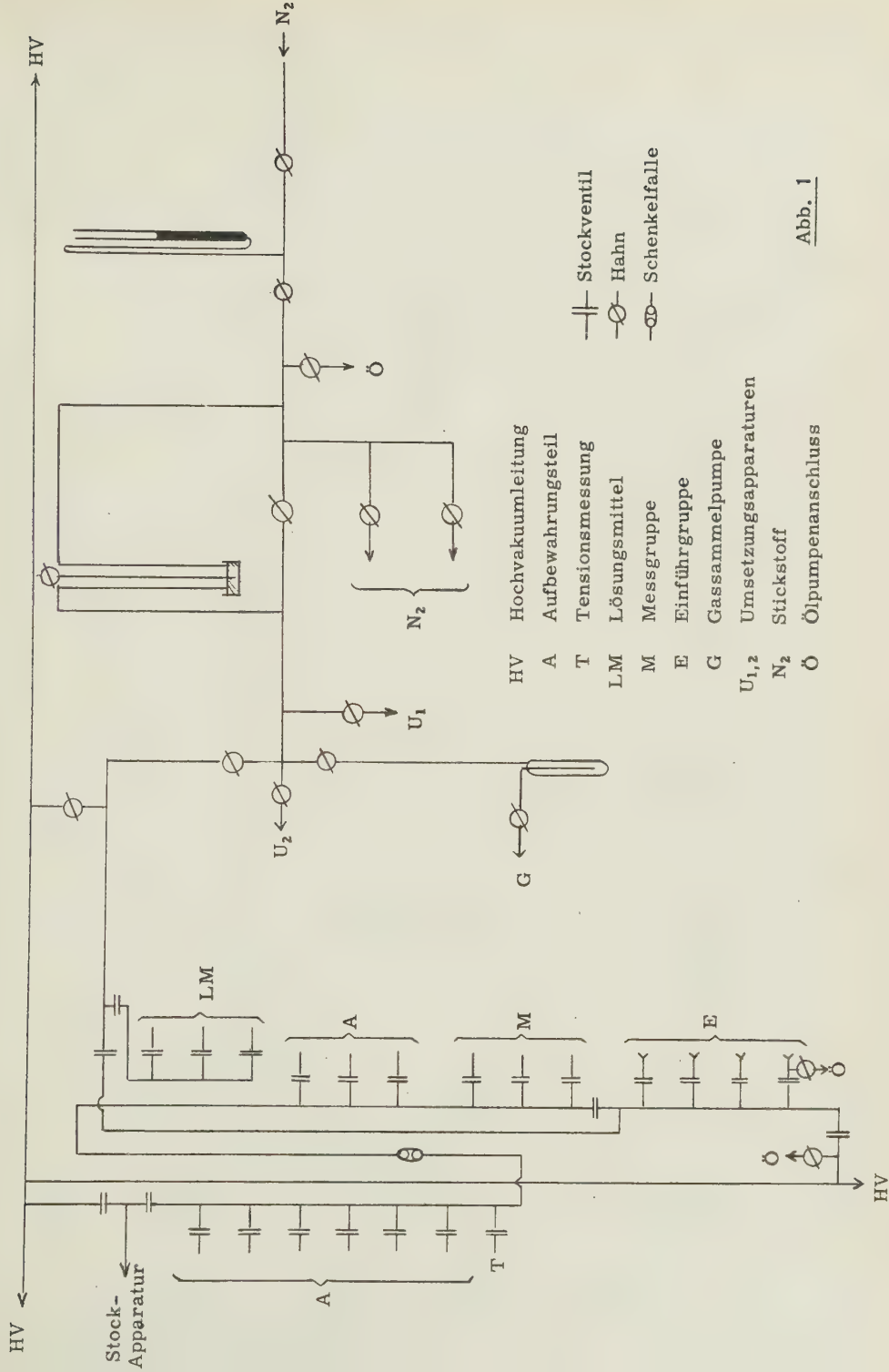


Abb. 1

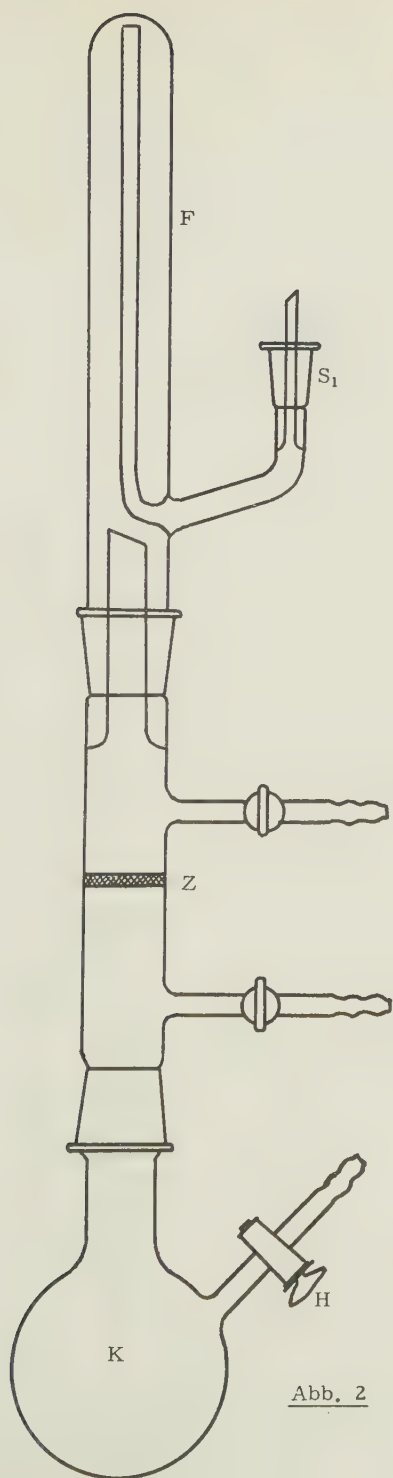


Abb. 2

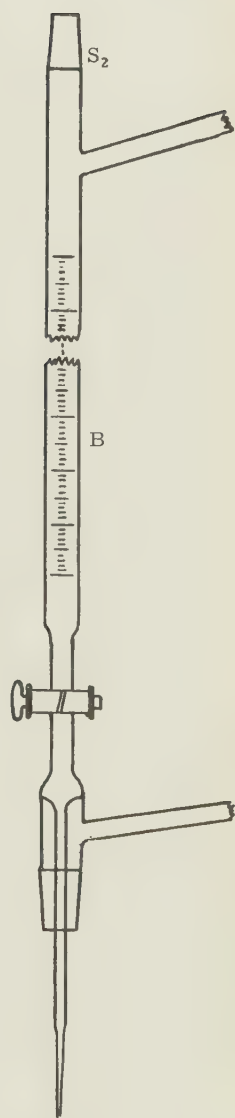


Abb. 2a

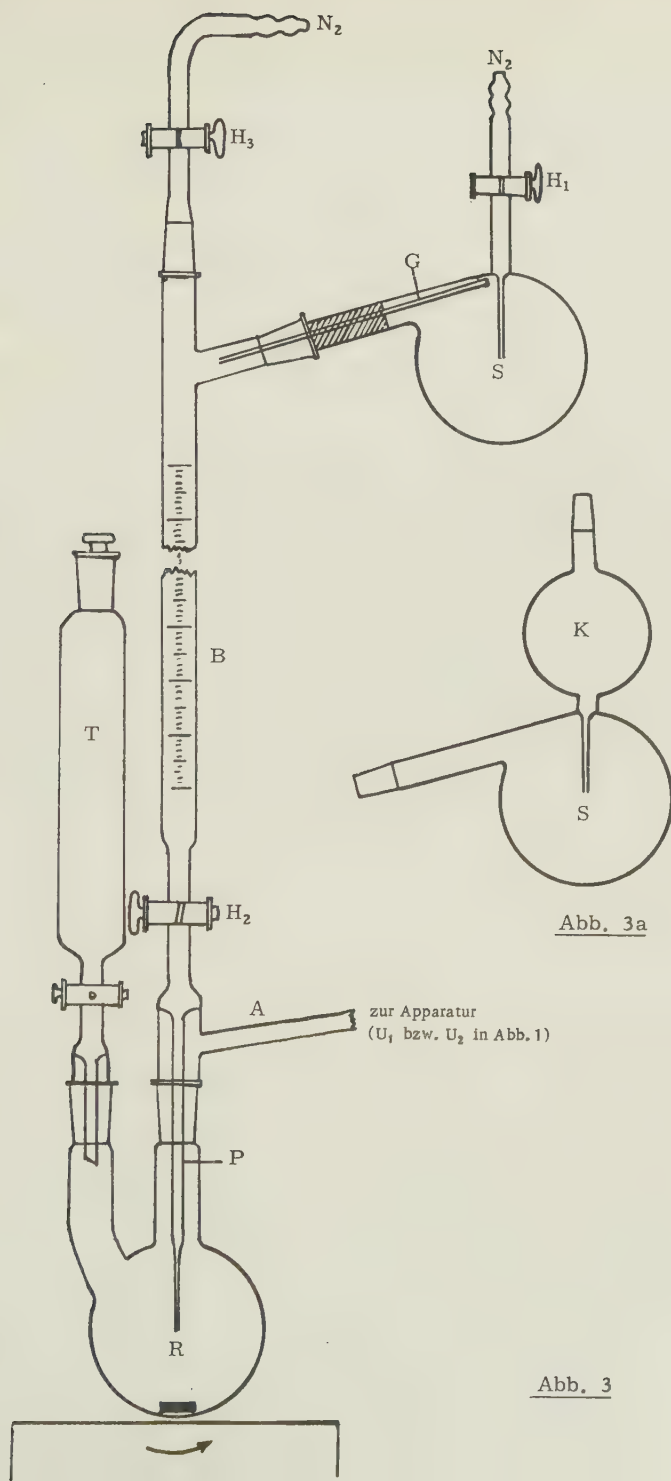


Abb. 3a

Abb. 3

Lebenslauf

Am 4. Mai 1935 wurde ich in München geboren. Meine Eltern sind der Univ.-Professor Dr. Otto Graf zu Stolberg-Wernigerode und seine Frau Yvonne, geb. Baronesse Gerschau von Flotow. Ich besuchte die Volksschule in Rostock und in Bad Doberan/Mecklenburg, wo ich im Herbst 1944 in das Friderico-Franziseum eintrat. Nach der Flucht setzte ich 1946 meine Schulausbildung am Landgraf-Ludwigs-Gymnasium in Giessen und ab 1949 am Maximilians-Gymnasium in München fort, wo ich 1953 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1953/54 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie; im November 1956 legte ich die Vordiplomprüfung und im Juni 1958 die Hauptdiplomprüfung ab. Unter Leitung von Professor Dr. E. Wiberg führte ich seit Dezember 1958 die Diplom- und Doktorarbeit durch.

